UNIVERSITE DE LAUSANNE - FACULTE DES SCIENCES

STABILITE, STRUCTURE ET DYNAMIQUE D'ADDUITS D'HALOGENURES DE NIOBIUM(V) ET DE TANTALE(V) AVEC DES LIGANDS PHOSPHORYLES

THESE DE DOCTORAT

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

CHRISTIAN FAVEZ

Ingénieur chimiste EPFL

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck
1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546820_0005

UNIVERSITE DE LAUSANNE - FACULTE DES SCIENCES

STABILITE, STRUCTURE ET DYNAMIQUE D'ADDUITS D'HALOGENURES DE NIOBIUM(V) ET DE TANTALE(V) AVEC DES LIGANDS PHOSPHORYLES

THESE DE DOCTORAT

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

CHRISTIAN FAVEZ

ingénieur chimiste EPFL

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck
1976

Imprimatur

Université de Lausanne
Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de

MM les Professeurs André Merbach, directeur de thèse, Raymond Roulet et J.-J. Delpuech, experts, et Georges Brunisholz, président du jury

le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de

M. Christian Favez, ingénieur-chimiste de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

intitulée "STABILITE, STRUCTURE ET DYNAMIQUE D'ADDUITS D'HALOGENURES DE NOBIUM(V) ET DE TANTALE(V) AVEC DES LIGANDS PHOSPHORYLES"

Lausanne, le 11 mars 1976

pour *Le doyen de la Faculté des Sciences:*
Georges Brunisholz, vice-doyen

UNIV. LEIDEN BIBL.

J'exprime à mon directeur de thèse

Monsieur le Professeur
André MERBACH

toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et l'esprit avec lequel il m'a guidé dans mes recherches.

Je remercie Monsieur le Professeur Georges BRUNISHOLZ, directeur de l'Institut de Chimie minérale et analytique, pour les moyens qu'il a mis à ma disposition.

TABLE DES MATIERES

1	TABLE DES MATIERES	5
2	INTRODUCTION	9
3	PARTIE EXPERIMENTALE	12
3.1	Travail en atmosphère inerte	12
3.2	Préparation et purification des produits	13
3.2.1	Halogénures de niobium(V) et de tantale(V)	13
3.2.2	Tétrachlorure d'étain(IV)	13
3.2.3	Ligands phosphorylés	14
3.2.4	Solvants	17
3.3	Préparation des solutions pour mesures RMN	19
3.4	Mesures de RMN	19
3.4.1	Spectromètre VARIAN A-60A	19
3.4.2	Spectromètre BRUKER WP-60	20
3.4.3	Spectromètre BRUKER HX-90	20
3.4.4	Mesures de températures	21
3.5	Détermination des stoechiométries et constantes de stabilité relative	22
3.5.1	Stoechiométries	22
3.5.2	Constantes de stabilité relative	23
3.6	Détermination des paramètres cinétiques	23
3.6.1	Formules d'échange	23
3.6.2	Programme DNMR3	25
3.6.3	Programme EXCHNG et calcul des matrices d'échange	26

3.6.4	Paramètres d'activation	30
4	STRUCTURES ET STABILITES D'ADDUITS $MX_5 \cdot L$ (M=Nb, Ta; X=F, Cl, Br; L=ligands phosphorylés)	31
4.1	Introduction	31
4.1.1	Ligands	31
4.1.2	Adduits phosphorylés	32
4.2	Stoechiométrie et déplacements chimiques	33
4.2.1	Stoechiométrie	33
4.2.2	Déplacements chimiques	39
4.2.2.1	^{1}H-RMN	39
4.2.2.2	^{19}F-RMN	39
4.2.2.3	^{31}P-RMN	46
4.3	Stabilité relative des adduits phosphorylés	46
4.4	Discussion	52
5	ADDUITS D'HALOGENURES MIXTES DE $TaF_{5-i}Cl_i(MeO)_3PO$	56
5.1	Introduction	56
5.2	Attribution des spectres	58
5.3	Etude des équilibres de distribution	68
5.3.1	Distribution statistique	68
5.3.2	Discussion	72
6	DYNAMIQUE DES ADDUITS	75
6.1	Introduction	75

6.2	Résultats	76
6.2.1	Réactions d'échange de ligands phosphorylés	76
6.2.1.1	Détermination des ordres de réaction	76
6.2.1.2	Paramètres d'activation	81
6.2.2	Réactions d'échange de fluors	85
6.2.2.1	Calcul des spectres théoriques	86
6.2.2.2	Loi cinétique et énergies d'activation des réactions d'échange intramoléculaire de fluors	92
6.3	Discussion	94
7	ETUDE CINETIQUE DE L'ADDUIT $SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$	106
8	RESUME	114
9	BIBLIOGRAPHIE	116
10	ANNEXE	120
10.1	Constantes de stabilité relatives des adduits	120
10.2	Lois cinétiques des réactions d'échange de ligands	125
10.3	Energies d'activation des réactions d'échange de ligands	129
10.4	Lois cinétiques et réactions d'échange de fluors	138
10.5	Lois cinétiques et réactions d'échange de ligands des adduits de $SnCl_4$	141

2 INTRODUCTION

Les pentahalogénures de niobium(V) et de tantale(V) figurent parmi les acides de Lewis les plus forts; ils forment des adduits avec les ligands phosphorylés. Plusieurs adduits avec ces ligands ont été préparés et identifiés par analyse chimique. Leur mode de liaison et leur structure ont été déterminées par spectroscopie vibrationnelle et par diffraction de R-X. Les travaux de MERBACH et collaborateurs ont montré que la résonance magnétique nucléaire (RMN) permettait de résoudre les problèmes de structure, de stabilité et de comportement dynamique de ces adduits [71.3][72.1].

Les ligands phosphorylés présentent le double avantage de former des complexes de stabilités très diverses et d'être observables par ^{1}H-RMN et ^{31}P-RMN. Ces observations permettent de déterminer facilement le rapport métal:ligand dans les adduits. Dans le cas particulier des fluorures de niobium(V) et de tantale(V), nous avons envisagé la ^{19}F-RMN qui donne des informations supplémentaires sur la structure des adduits.

Les constantes de stabilité absolues des adduits ne peuvent pas être déterminées, vu leurs valeurs très élevées. Néanmoins, BUNZLI [72.2] et GOOD [74.5] ont établi des échelles de stabilités relatives des adduits d'halogénures de niobium(V) et de tantale(V) avec des nitriles, des éthers, des sulfures et des diméthylchalcogènes. Ces stabilités relatives sont déterminées par l'étude des équilibres compétitifs entre l'halogénure métallique et deux ligands. En déterminant les stabilités relatives des adduits phosphorylés des chlorures et bromures de niobium(V), nous avons envisagé d'étendre les échelles de stabilités relatives du côté des fortes stabilités et de déterminer quels sont les facteurs qui déterminent ces stabilités.

La comparaison des stabilités relatives des adduits des bromures par rapport à ceux des chlorures métalliques par une réaction compétitive ne peut être effectuée simplement, en raison de la formation d'halogénures mixtes. L'étude de ces composés mixtes est possible en principe par ^{93}Nb-RMN; néanmoins la valeur élevée du moment quadrupolaire du niobium rend cette technique peu efficace. Nous avons préconisé la ^{19}F-RMN comme moyen d'investigation et avons entrepris, dans un second chapitre, une étude de la répartition des adduits mixtes des fluorures et des chlorures de tantale(V) avec un ligand phosphorylé.

Du point de vue dynamique, divers mécanismes d'échanges ont été mis en évidence pour les adduits $MX_5 \cdot L$ (M=Nb, Ta; X=Cl, Br). Dans la série des adduits avec les dialkylchalcogènes, les ligands faibles donneurs conduisent à des mécanismes dissociatifs D et les ligands bons donneurs à des mécanismes associatifs A ou I_a. Pour la réaction d'échange de l'adduit $NbCl_5 \cdot Cl_3PO$, les énergies d'activation sont compatibles avec un mécanisme dissociatif D [72.4]. Ainsi, la grande différence entre le pouvoir donneur de Cl_3PO et celui de $(Me_2N)_3PO$ permet d'envisager un passage d'un mode d'activation dissociatif à un mode d'activation associatif dans la série des ligands phosphorylés. Cette étude cinétique a été entreprise dans un troisième chapitre; nous avons estimé important également d'examiner les adduits des fluorures de niobium(V) et tantale(V) car des composés de coordinance 7 ont déjà été observés pour ces halogénures. La tendance à échanger selon un mécanisme associatif pourrait être plus grande dans ce cas. D'autre part, il est possible de suivre parallèlement les échanges intramoléculaires de fluors et intermoléculaires de ligands par ^{19}F-RMN et ^{1}H-RMN respectivement.

Pour les adduits du tétrachlorure d'étain(IV) avec ces mêmes ligands, aucune étude dynamique n'a été entreprise à notre connaissance. RUZICKA [76.1] a montré, par spectroscopie vibrationnelle IR et RAMAN, qu'il se formait les adduits $SnCl_4 \cdot 2L$ de géométrie cis et trans. La présence de ces différents isomères rend l'étude des échanges de ligands plus difficile. Ces réactions d'échange font l'objet du dernier chapitre de notre travail.

3 PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 Travail en atmosphère inerte.

La manipulation des halogénures de niobium (V) et de tantale (V) doit s'effectuer sous atmosphère inerte, ces composés étant très sensibles à l'humidité. Trois modèles de boîtes à gants ont été utilisés.

Une première boîte à gants, en polyester, décrite par Bünzli [71.3], est équipée d'un doigt réfrigérant permettant d'abaisser le taux d'humidité à environ 5 % par condensation. Cette installation s'avère efficace lors de préparations d'échantillons à basse température et d'essais d'orientation.

Un second modèle en polyester renforcé fibre de verre (LAB-CON-CO, Kansas-City, USA) permet le travail sous atmosphère d'azote; l'introduction du matériel s'effectue par un sas purgeable. L'atmosphère de la boîte est purifiée par recirculation à travers une colonne de tamis moléculaire retenant l'eau et l'oxygène (Kewaunnee Scientific Equipment Corp., Adrian, Michigan, USA). En fonctionnement de routine, le taux d'humidité est inférieur à 100 ppm (0,5 % d'humidité relative).

Une troisième boîte à gants, en acier inox (KSE 2 C2411) fonctionne selon le même principe que la précédente, mais le système de recirculation a un débit dix fois plus grand (1 m^3/min). Les mesures d'humidité relative effectuées au moyen d'un appareil Du Pont 26-303 indiquent une concentration d'environ 6 ppm en eau.

3.2 Préparation et purification des produits.

3.2.1 Halogénures de niobium (V) et de tantale (V).

Les solides sont sublimés deux fois dans un appareil en verre, décrit par Carrard [70.2], puis transvasés, sous atmosphère d'azote, dans des tubes en pyrex et scellés sous vide pour conservation.

Tableau 3-1 : Conditions de sublimation des halogénures.

Produit	Origine	Pureté (%)	t (^{o}C)	P (Torr)
$NbCl_5$	CIBA	99,9	70	$5 \cdot 10^{-3}$
$TaCl_5$	CIBA	99,9	150	10^{-2}
$NbBr_5$	ROC/RIC [a]	99,5	100	10^{-3}
$TaBr_5$	ROC/RIC	99,9	130	10^{-2}
NbF_5	Ozark [b]	99	80	$2 \cdot 10^{-1}$
TaF_5	Brunschwig AG [c]	99	60	10^{-3}

a) Research Organic/Inorganic Chemical Corp. Sun Valley, California, USA

b) Ozark-Mahoning Company, Tulsa, Oklahoma, USA

c) Chemie Brunschwig AG, Basel

3.2.2 Tétrachlorure d'étain.

Le $SnCl_4$ (FLUKA, pract) est distillé deux fois sous vide; il est stocké dans des flacons erlenmeyer à vis de 25 ml. L'étanchéité est assurée par des bouchons avec joints en Teflon.

3.2.3 Ligands phosphorylés.

L'oxychlorure de phosphore, le triméthylphosphate, l'hexaméthylphosphortriamide (FLUKA, pract) sont distillés deux fois sur pentoxyde de phosphore, puis stockés sur tamis moléculaire 4 Å en perles (MERCK).

$Cl(MeO)_2PO$ [56.1]

45,5 g (0,33 mole) de PCl_3 dans 50 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés lentement à 32 g (1 mole) de MeOH dans 100 ml de CH_2Cl_2. La température doit rester inférieure à 5 °C. 44,7 g (0,33 mole) de SO_2Cl_2 dans 100 ml de CH_2Cl_2 sont immédiatement ajoutés au mélange réactionnel, la température étant maintenue au-dessous de 10 °C. Les gaz et solvants sont évaporés sous vide à température ambiante et le $Cl(MeO)_2PO$ distille à environ 65 °C (12 Torr). Rdt = 80 %.

$Cl_2(MeO)PO$ [57.1]

16 g (0,5 mole) de MeOH sont ajoutés goutte à goutte à 76 g (0,5 mole) de Cl_3PO; la température étant maintenue au-dessous de 20 °C. Après addition complète, le mélange est agité pendant 2 heures à température ambiante. Le $POCl_3$ résiduel et l'HCl dissout sont éliminés par évaporation sous vide et le $Cl_2(MeO)PO$ distille à environ 50 °C (14 Torr). Rdt = 90 %.

$Cl(Me_2N)_2PO$ [55.1]

149,1 g (0,83 mole) de $(Me_2N)_3PO$ sont ajoutés à 63,8 g (0,42 mole) de Cl_3PO à 100 °C. Le mélange est chauffé pendant 2 heures à 150 °C. $Cl(Me_2N)_2PO$ distille à 45-48 °C ($2 \cdot 10^{-2}$ Torr). Rdt = 80 %.

$Cl_2(Me_2N)PO$ [03.1]

25 g de chlorhydrate de diméthylamine (Me_2NH_2Cl) sont chauffés à reflux pendant 3 heures dans un grand excès de Cl_3PO (1/3). L'excès de Cl_3PO est éliminé par évaporation sous vide et le $Cl_2(Me_2N)PO$ distille à 36 °C (0,2 Torr). Rdt = 80 %.

$(Me_2N)(MeO)_2PO$

a) Préparation de $H(MeO)_2PO$ [56.1] : 136 g (1 mole) de PCl_3 dans 300 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés goutte à goutte à 96 g (3 moles) de MeOH dans CH_2Cl_2. La température est maintenue au-dessous de 10 °C. Le solvant est éliminé par évaporation. Rdt = 97 %.

b) Préparation de $(Me_2N)(MeO)_2PO$ [57.2] [58.2] : par barbotage, 85,5 g (1,9 mole) de Me_2NH sont ajoutés à une solution de 105 g (0,95 mole) de $H(MeO)_2PO$ dans 145 g de CCl_4. La température est maintenue à - 20 °C. Le chlorhydrate de diméthylamine précipité est récupéré par filtration et le solvant éliminé par évaporation. Le produit obtenu est un mélange de 95 % de $(Me_2N)(MeO)_2PO$ et 5 % de $(Me_2N)_2(MeO)PO$; la séparation s'effectue par distillation sur $NbCl_5$.
PE : 69 °C (10 Torr). Rdt = 30 %.

$(Me_2N)_2(MeO)PO$ [57.1]

68 g (0,46 mole) de $Cl_2(MeO)PO$ sont ajoutés goutte à goutte à 103,5 g (2,3 moles) de Me_2NH dans 155 ml d'eau. La température est maintenue à 5 °C pendant l'addition. L'excès de Me_2NH et l'eau sont éliminés par évaporation. Par centrifugation des résidus, on sépare une huile jaunâtre qui est distillée deux fois. PE : 76 °C (10 Torr). Rdt = 40 %.

$(MeS)_3PO$

a) Préparation de MeSNa [54.1] : le MeSNa précipite lorsqu'on fait barboter le méthylmercaptan dans une solution aqueuse de NaOH 40 %. Rdt = 80 %.

b) Préparation de $(MeS)_3PO$ [70.1] : 11,25 g (0,073 mole) de Cl_3PO dans 10 ml de toluène sont ajoutés goutte à goutte à une suspension de 15,5 g (0,22 mole) de MeSNa dans 150 ml de toluène. Après 24 heures d'agitation, le sel résiduel est filtré et le toluène est éliminé par évaporation. $(MeS)_3PO$ distille à environ 70 °C (0,3 Torr). Rdt = 4 %. Notons que plusieurs tentatives d'amélioration du rendement de cette synthèse se sont soldées par des échecs.

$(MeO)_3PS$ [11.1] [1869.1]

MeONa est préparé à partir de 14 g (0,60 mole) de Na et 120 ml de méthanol. 34,1 g (0,20 mole) de Cl_3PS sont additionnés goutte à goutte à cette solution en maintenant la température à 20 °C. L'agitation est maintenue pendant 12 heures à température ambiante. Après évaporation de l'alcool restant, le $(MeO)_3PS$ distille à 67 °C (12 Torr). Rdt = 65 %.

$(Me_2N)_3PS$ [58.1][63.1]

a) Préparation de $(Me_2N)_3P$: 51,5 g (0,38 mole) de Cl_3P dans 50 ml d'éther sont ajoutés à 110,5 g (2,5 moles) de Me_2NH dans 500 ml d'éther. La température est maintenue à - 45 °C par un mélange réfrigérant chlorobenzène-azote liquide. Le chlorhydrate de diméthylamine est récupéré par filtration puis l'éther est éliminé par évaporation. Rdt = 55 %.

b) Préparation de $(Me_2N)_3PS$: l'adjonction directe, par petites portions, de 6 g (0,19 mole) de soufre en paillettes sur 30 g (0,19 mole) de $(Me_2N)_3P$ permet d'obtenir, après chauffage à 60 °C pendant 10 minutes, le $(Me_2N)_3PS$ avec un rendement de 90 %. $(Me_2N)_3PS$ distille à 63 °C (12 Torr).

La pureté des ligands phosphorylés a été vérifiée par RMN; les déplacements chimiques et constantes de couplages sont reportés dans le tableau 3-2.

3.2.4 Solvants.

Le dichlorométhane (FLUKA, puriss) est distillé deux fois sur P_2O_5 puis stocké sur tamis moléculaire 4 Å en perles (MERCK). Le chloroforme (FLUKA, puriss, pour spectroscopie IR) exempt d'éthanol est utilisé tel quel. Le 1,1,2,2-tétrachloroéthane est distillé successivement sur $CaCl_2$ et P_2O_5, puis stocké sur tamis moléculaire. Le $CFCl_3$ est distillé sur P_2O_5 dans une rampe à vide.

Tableau 3-2 : Caractéristiques RMN des ligands phosphorylés en solution dans $CHCl_3$ à 30 °C.

Ligand	$\delta\ ^1H$ a) ± 0,01	$^3J\ (H,P)$ b) ± 0,2	$\delta\ ^{31}P\{^1H\}$ c) ± 0,2
$(MeO)_3PO$	3,81	11,0	2,4
$Cl(MeO)_2PO$	3,96	13,7	6,7 d)
$Cl_2(MeO)PO$	4,11	17,3	7,4 d)
$(Me_2N)_3PO$	2,70	9,4	25,6
$Cl(Me_2N)_2PO$	2,80	12,8	30,7
$Cl_2(Me_2N)PO$	2,93	15,6	19,3
$(Me_2N)(\underline{Me}O)_2PO$	3,73	11,4	13,5
$(\underline{Me}_2N)(MeO)_2PO$	2,73	10,3	
$(Me_2N)_2(\underline{Me}O)PO$	3,73	11,3	20,9
$(\underline{Me}_2N)_2(MeO)PO$	2,74	9,8	
$(MeS)_3PO$	2,47	16,4	66,5
$(MeO)_3PS$	3,69	13,5	72,9
$(Me_2N)_3PS$	2,66	11,3	81,6
Cl_3PO	-	-	3,8

a) en ppm relativement au TMS

b) en Hz

c) en ppm relativement à H_3PO_4 85 %

d) dans CH_2Cl_2

3.3 Préparation des solutions pour mesure RMN.

Les solutions sont préparées dans la boîte à gants par quantité de 5 à 10 g dans des flacons en verre munis d'un bouchon à vis et d'une capsule en polyéthylène. L'halogénure, le solvant puis le ligand sous forme de solution 10 % poids sont ajoutés successivement.
La prise de spectre sur les appareils RMN Bruker nécessite la présence de deutérium pour le verrouillage du champ; les échantillons préparés sont dilués par 50 % de solvant deutéré directement dans le tube RMN.
Comme les produits sont pesés sur des balances METTLER de type P163N, l'unité de concentration utilisée est la molalité : moles de substance par 1000 g de solvant. La précision de lecture sur la balance est de ± 3 mg.

3.4 Mesures de RMN.

Par convention, les déplacements chimiques sont positifs pour les signaux à champ plus bas que la référence :

$$\delta \text{ ppm} = \frac{H \text{ référence} - H \text{ observé}}{H \text{ référence}} \cdot 10^6$$

3.4.1 Spectromètre VARIAN A-60A.

L'appareil (RMN onde continue) est équipé d'un système de température variable V-6040. Pour éviter la saturation, le champ de radiofréquence est réglé à une valeur inférieure à 0,02 mGauss.

3.4.2 Spectromètre BRUKER WP-60.

L'appareil (RMN 60 MHz à impulsion avec transformée de Fourier) est équipé d'un minicalculateur NICOLET BNC-12. Le champ est verrouillé sur la bande latérale droite du signal du deutérium en solution. Pour éviter la saturation, l'intensité de l'impulsion de l'émetteur est maintenue à une valeur nettement inférieure à 90 ^{o} . Les spectres obtenus sont le résultat de 8 à 80 accumulations avec une irradiation sur une fenêtre de 720 Hz. Pour atteindre un maximum de définition, nous avons toujours enregistré les spectres avec 4096 points. L'enregistreur BRUKER MTC-100 permet de conserver les spectres sur cassettes PHILIPS. La stabilisation de la température est assurée par le système BRUKER B-ST 100/700.

3.4.3 Mesures sur le spectromètre BRUKER HX-90.

L'appareil RMN 90 MHz,prévu initialement pour un fonctionnement en onde continue, a été équipé d'un minicalculateur NICOLET BNC-12 et d'un générateur d'impulsions permettant le travail selon la technique de la RMN à impulsion avec transformée de Fourier. On dispose aussi d'une unité de température variable BRUKER B-ST 100/700 et d'un enregistreur à cassettes MTC-100. La plus grande fenêtre de mesure est 25 kHz, et sa position (offset) peut varier de ± 11,44 kHz.

- ^{19}F-RMN (84,67 MHz)

Le domaine de fréquence de résonance des fluorures de Nb et de Ta étant à champ relativement bas, nous avons stabilisé

le champ sur la bande latérale gauche du deutérium de CD_2Cl_2 (90 µA) [1]. Ce choix a pour avantage de permettre un balayage de champ de + 272 à - 293 ppm, relativement à $CFCl_3$. En stabilisant sur la bande latérale droite (4 µA) [1] le domaine de fréquence observé se situe entre - 47 et - 612 ppm relativement à $CFCl_3$.

- ^{31}P-RMN (36,43 MHz)

Le champ est verrouillé sur la bande latérale droite du CD_2Cl_2 ou $CDCl_3$ (10 µA) [1]. De cette manière, tous les signaux des noyaux ^{31}P peuvent être détectés en variant la largeur et la position de la fenêtre observée.

3.4.4 Mesures de températures.

En ^{1}H-RMN, la température est mesurée au moyen des échantillons VARIAN 943349-05 et 06 et des courbes d'étalonnage fournies par le constructeur. La valeur absolue de la température est connue à ± 2 °C et sa stabilité est supérieure à ± 1 °C.
En ^{31}P-RMN, ^{19}F-RMN et pour les mesures de très basses températures en ^{1}H-RMN, nous avons utilisé un thermomètre Hewlett-Packard 2802 A muni d'une thermistance en platine. Les températures indiquées par cet instrument et par un thermocouple chrome -alumel sont concordantes.

---

1) La fréquence de l'oscillateur ^{2}D peut être déplacée en changeant la tension appliquée à une diode à capacité variable. Cette modification de fréquence est mesurée par l'intensité du courant dans le circuit (en µA).

3.5 Détermination des stoechiométries et constantes de stabilité relative.

3.5.1 Stoechiométries.

La stoechiométrie n des composés $MX_5 \cdot nL$ est déterminée en solution au moyen de la RMN. Cette mesure est effectuée dans la situation de l'échange bloqué, par intégration de la surface des signaux dus au ligand libre et au ligand coordonné.

$$R = \frac{\text{intégration du ligand libre}}{\text{intégration du ligand coordonné}} = \frac{[L]}{n[MX_5 \cdot nL]} \qquad (3\text{-}1)$$

$$n = \frac{[L]_t}{[MX_5]_t} \cdot \frac{1}{R + 1} \qquad (3\text{-}2)$$

où $[L]_t$ et $[MX_5]_t$ sont les concentrations en ligand et en halogénure connues par pesée.
D'autre part, la concentration en ligand coordonné L_C a souvent été déterminée par intégration de la surface des signaux dus au ligand coordonné et au couplage $^2J(H,^{13}C)$ du solvant. Comme $[MX_5]_t$ est connue par pesée, on a alors :

$$n = \frac{[L_C]}{[MX_5]_t} \qquad (3\text{-}3)$$

3.5.2 Constantes de stabilité relative.

Soit l'équilibre compétitif suivant :

$$MX_5 \cdot L_b + L_a \rightleftharpoons MX_5 \cdot L_a + L_b \qquad (3\text{-}4)$$

la constante de stabilité relative de L_a par rapport à L_b est définie comme suit :

$$K_{a,b} = \frac{[MX_5 \cdot L_a] \cdot [L_b]}{[L_a] \cdot [MX_5 \cdot L_b]} \qquad (3\text{-}5)$$

Les constantes sont déterminées par RMN dans la situation de l'échange bloqué.

Méthode directe : lorsque les surfaces des signaux des quatre espèces sont intégrables, leurs intensités relatives sont introduites directement dans l'équation (3-5). (Exemple : figure 4-3).

Méthode indirecte : si un ou deux signaux ne sont pas intégrables, on utilise une méthode indirecte qui tient compte des concentrations totales des réactants [71.4].

3.6 Détermination des paramètres cinétiques.

3.6.1 Formules d'échange [72.3]

Les temps de résidence τ_A et τ_B d'un noyau ou d'un groupe de noyaux X échangeant entre deux sites (A) et (B) sont déterminés à l'aide des relations obtenues par modification des équations de BLOCH et McCONNELL [58.3].

Notations :

$$X(A) \underset{k_B}{\overset{k_A}{\rightleftharpoons}} X(B) \qquad (3\text{-}6)$$

ν_A, ν_B : déplacements chimiques, en Hz, de X dans les sites A et B

$\Delta\nu^o_{AB}$: différence de déplacement chimique $\nu_A - \nu_B$ en absence d'échange

P_A, P_B : populations des sites A et B

τ_A, τ_B : temps de résidence, en s, de X dans les sites A et B

W_A, W_B : largeurs nettes, en Hz, des signaux à mi-hauteur

W^o_A, W^o_B : largeurs nettes, en Hz, des signaux à mi-hauteur en absence d'échange

W_{ref} : largeur , en Hz, à mi-hauteur du signal de référence (TMS en ^{1}H-RMN, H_3PO_4 en ^{31}P-RMN et $CFCl_3$ en ^{19}F-RMN)

La largeur nette W d'un signal est donnée par l'expression (3-7) où W_{mes} représente la largeur mesurée sur le spectre.

$$W = W_{mes} - W_{réf} \qquad (3\text{-}7)$$

Les temps de résidence, dans l'échange à deux sites (3-6), sont reliés à leur population respective par la relation (3-8).

$$P_A \cdot \tau_B = P_B \cdot \tau_A \quad \text{avec} \quad P_A + P_B = 1 \qquad (3\text{-}8)$$

Echange lent :

$$1/\tau_A = \pi(W_A - W^o_A) \qquad \text{lorsque} \quad 1/\tau_A < \frac{\pi}{5}\Delta\nu^o_{AB} \qquad (3\text{-}9)$$

Echange intermédiaire : (pour $P_A = P_B$)

$$1/\tau_A = 1/\tau_B = \frac{\pi}{\sqrt{2}}[(\Delta\nu^o_{AB})^2 - (\Delta\nu_{AB})^2]^{1/2} \qquad (3\text{-}10)$$

lorsque $0{,}45 < \Delta\nu^o_{AB} \cdot \tau_A < 2$

Coalescence : (pour $P_A = P_B$)

$$1/\tau_A = 1/\tau_B = 2{,}222\ \Delta\nu^o_{AB} \qquad (3\text{-}11)$$

Echange rapide :

$$1/\tau_A = \frac{4\pi P_A P_B{}^2 (\Delta\nu^o_{AB})^2}{W_{AB} - P_A W^o_A - P_B W^o_B} \qquad (3\text{-}12)$$

lorsque $1/\tau_A > 2\pi\Delta\nu^o_{AB}$

Dans les cas où les formules ci-dessus ne sont pas applicables, nous avons déterminé les temps de résidence en comparant les spectres expérimentaux avec des spectres simulés au moyen des programmes DNMR3 ou EXCHNG.

3.6.2 Programme DNMR3 [73.1]

Ce programme calcule la forme des spectres RMN résultants de l'échange entre deux ou trois systèmes de spin.
A partir des déplacements chimiques, des constantes de couplage, des temps de relaxation et des populations des différents sites, le DNMR3 simule le spectre selon la théorie unifiée de l'échange développée par G. BINSH [68.1], [69.1].

Prévu pour un ordinateur UNIVAC 1107, il a été adapté pour le CDC CYBER-7326 [75.1]. Un sous-programme (DNPLT [75.1]) a été recomposé pour permettre le dessin des courbes sur le traceur Hewlett Packard 7202 A. Le DNMR3 ne s'applique qu'aux cas où les systèmes de spins échangeant sont de même structure :

Exemples : ABCD $\rightleftharpoons$ BADC

ABCD $\rightleftharpoons$ EFGH

$A_3B \rightleftharpoons C_3D \rightleftharpoons E_3F$

3.6.3 Programme EXCHNG et calcul des matrices d'échange [75.1]

La simulation des spectres par le programme EXCHNG repose sur la théorie stochastique de KUBO-SACK décrite par P. W. ANDERSON [54.2], R. KUBO [54.3] et R. SACK [58.4]. Un excellent article de C. S. JOHNSON et C. G. MORELAND [73.2] indique la manière de construire les matrices d'échange. Cet article, ainsi que le programme ECHGNC [1], ont servi de base à l'élaboration du programme EXCHNG.

---

1) Nous remercions M. le Prof. J. J. DELPUECH (Université de Nancy I) pour les références et le programme ECHGNC qu'il nous a fournis, ainsi que M. J. WENGER (ICMA) pour l'élaboration du programme EXCHNG.

L'équation de base utilisée dans les calculs d'échange à N sites est la suivante :

$$I(\nu) = - i\omega_r \cdot M_o \cdot \mathrm{Im}\,(P \cdot A^{-1} \cdot 1) \qquad (3\text{-}13)$$

ν : fréquence d'un point courant sur le spectre

$I(\nu)$: intensité du point courant

i : $\sqrt{-1}$

$\omega_r = \gamma \cdot H_1$: fréquence de résonance

M_o : magnétisation nucléaire totale

Im : " partie imaginaire de "

Re : " partie réelle de "

P : vecteur ligne dont les éléments sont les N populations fractionnaires des sites nucléaires

A : matrice (NxN)

1 : vecteur colonne dont tous les éléments valent 1

Les matrices sont représentées par des lettres majuscules en italique et leurs éléments par les minuscules indicées correspondantes.

La matrice A est de la forme : $A = O + D$ (3-14)

$o_{ij} = - \delta_{ij} \cdot \alpha_i$ $\qquad \delta_{ij}$ = symbole de Kronecker

$\alpha_i = i_2\pi(\nu - \nu_i) + \pi\Delta\nu_{1/2}$

$\Delta\nu_{1/2}$ = largeur à mi-hauteur du site i en absence d'échange

$d_{ij} = \pi_{ij}/\tau_i \quad (i \neq j) \qquad$ et $\qquad d_{ii} = -1/\tau_i$

π_{ij} = fraction des spins i transférée au site j

τ_i = temps de résidence d'un spin dans le $i^{ème}$ site

Pour un échange donné, on peut construire la matrice A à partir des fréquences de résonance ν_i et des vitesses d'échange d_{ij}. Le spectre d'absorption $I(\nu)$ est calculé par l'intermédiaire de la formule (3-13); ceci implique l'inversion d'une matrice complexe NxN pour chaque point du spectre. GORDON et Mc GINNIS [68.2] ont montré que l'équation (3-13) peut être réécrite sous une forme qui ne requiert qu'une seule diagonalisation de A.

$$I(\nu) = -\omega_r M_o \mathrm{Re}\Sigma (P \cdot X)_j (X^{-1} \cdot E)_j / (\lambda_j - i2\pi\nu) \qquad (3\text{-}15)$$

où X est la matrice des valeurs propres de A. Ainsi

$$(X^{-1} \cdot A \cdot X)_{ij} = \delta_{ij} (\lambda_j - i2\pi\nu) \qquad (3\text{-}16)$$

et $\lambda_i - i2\pi\nu$ est la $j^{ème}$ valeur propre de A.

On peut définir les deux vecteurs F (forme) et S (spectral) :

$$F = (P \cdot X) \cdot (X^{-1} \cdot E) \qquad (3\text{-}17)$$

$$S = X^{-1} \cdot A \cdot X \cdot 1 \qquad (3\text{-}18)$$

où S est le vecteur des valeurs propres de A.

Au moyen des équations (3-17) et (3-18), le programme EXCHNG calcule les vecteurs F et S

Re(S) = largeur de raie (Hz)
Im(S) = position de raie (rad/s)
Re(F) = intensité de raie
Im(F) = déviation par rapport à une courbe de Lorentz

A partir de F et S, le programme DNPLT [75.1] calcule et trace le spectre simulé.

Calcul de la matrice A.

La difficulté, lors de la construction de la matrice A définie par la formule (3-14), réside dans le fait que N temps de résidence sont introduits, alors que dans une expérience un seul temps mesure une seule vitesse. On peut exprimer A de la manière suivante :

$$A = O + \Pi_{NxN} \cdot \text{vitesse} \qquad (3\text{-}19)$$

où Π est la matrice des probabilités de transition. Les règles détaillées de C. S. JOHNSON et C. G. MORELAND [73.2] permettent d'écrire la matrice Π pour chaque échange étudié. Un exemple de calcul d'une telle matrice figure à la page 86.

3.6.4 Paramètres d'activation.

Les enthalpies ΔH^* et entropies ΔS^* d'activation sont calculées par la relation

$$\ln(k/t) = \ln(k_B/h) + \Delta S^*/R - \Delta H^*/RT \qquad (3\text{-}20)$$

k = constante de vitesse
k_B = constante de Boltzmann
h = constante de Planck
R = constante des gaz parfaits
T = température absolue

Cette relation n'est démontrée que pour des réactions bimoléculaires en phase gazeuse [60.1], mais elle est souvent utilisée pour des réactions bimoléculaires en phase liquide diluée.
Les énergies d'activation sont calculées par le programme RELICI [71.5]. La régression linéaire définit les hyperboles d'erreur qui permettent de calculer les incertitudes sur les énergies. La probabilité d'avoir une droite est donnée par le coefficient de corrélation bb'.

4 STRUCTURES ET STABILITES D'ADDUITS $MX_5 \cdot L$ (M=Nb, Ta; X=F, Cl, Br; L=ligand phosphorylé).

4.1 Introduction.

4.1.1 Ligands.

Les ligands des adduits examinés sont caractérisés par la présence d'un groupe phosphoryle. La détermination de la structure électronique de ce groupe a déjà fait l'objet de plusieurs travaux [63.3][67.1]. Il ressort de ces études que la liaison phosphoryle n'est pas qu'un simple transfert σ d'un doublet électronique de l'atome de phosphore à l'oxygène, mais qu'un effet de rétrodonation π des orbitales 2p de l'oxygène dans les orbitales 3d vacantes du phosphore s'y ajoute. La liaison phosphoryle peut ainsi être décrite comme la combinaison d'une liaison σ et de deux liaisons p_π-d_π perpendiculaires entre elles. MITCHELL [68.3], en utilisant ce schéma, a montré que les orbitales diffuses $3d_\pi$ de l'atome de phosphore peuvent être fortement contractées pendant la formation de la liaison et ainsi se recouvrir considérablement avec les orbitales $2p_\pi$ de l'oxygène. L'importance des orbitales $3d_\pi$ a également été mise en évidence par plusieurs calculs LCAO-MO et SCF-MO des molécules symétriques X_3PO (X=F, Cl, H, CH_3) [72.5][68.4].

Le comportement donneur de l'oxygène phosphorylé dépend de la nature des groupes substituants du phosphore. Les effets inductifs des substituants entrent en concurrence avec la rétrodonation π pour l'occupation des orbitales 3d vacantes du phosphore. Les orbitales 2p de l'oxygène sont alors plus disponibles pour la liaison de coordination.

4.1.2 Adduits phosphorylés.

Les adduits de MX_5 (M=Nb, Ta; X=F, Cl, Br) avec quelques donneurs phosphorylés ont déjà été étudiés par plusieurs auteurs.

L'adduit $NbCl_5 \cdot Cl_3PO$ est de stoechiométrie 1:1, sa structure cristalline montre qu'il est monomère et que la liaison s'effectue par l'atome d'oxygène, l'angle Nb-O-P est égal à 148,8 ^{o} [58.5][61.1][59.2][63.2].

L'oxyde de triphénylphosphine réagit avec $NbCl_5$ [65.1][66.1] [66.2][70.6] selon l'équation :

$$NbCl_5 + 3(C_6H_5)_3PO \longrightarrow NbOCl_3 \cdot 2(C_6H_5)_3PO + (C_6H_5)_3PCl_2$$

Dans les solutions de $NbCl_5$ et HMPA, plusieurs formes complexées apparaissent [72.1]. Deux explications peuvent être avancées :

a) la nouvelle espèce complexée est $NbOCl_3 \cdot 2(Me_2N)_3PO$ comme dans le cas de l'oxyde de triphénylphosphine
b) il y a formation d'espèces ioniques :
$2NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PO \rightleftharpoons [NbCl_4 \cdot 2(Me_2N)_3PO]^{+}NbCl_6^{-}$

Les adduits d'halogénures $NbX_5 \cdot n$HMPA (X=F, n=2; X=Cl, Br, n=1) et $TaX_5 \cdot$HMPA (X=F, Cl, Br) ont été isolés à l'état solide et leur stoechiométrie a été vérifiée par analyse chimique F. MASAGUER [73.5]. L'abscence d'espèces ioniques en solution dans l'acétonitrile et le nitrométhane a été mise en évidence par cet auteur au moyen de mesures conductimétriques et de moments dipolaires. A l'état solide, BROWN [66.2] a montré, par analyse et par spectroscopie IR, qu'il se forme l'adduit stable $NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PO$ de stoechiométrie 1:1. R. J. DORSCHNER [72.6], par diffraction de rayons X et par spectroscopie IR

observe que l'action directe de $(Me_2N)_3PO$ sur $NbCl_5$ dans $CHCl_3$ ou CCl_4 conduit au mélange des adduits $NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PO$ et $NbOCl_3 \cdot 2(Me_2N)_3PO$. La réaction d'abstraction d'oxygène produit du $(Me_2N)_3PCl_2$ qui a été isolé, recristallisé et analysé. Une méthode de synthèse de l'adduit $NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PO$ pur est indiquée par cet auteur : il suffit d'effectuer la réaction dans un mélange $CHCl_3/CH_3CN$. Le complexe initial $NbCl_5 \cdot MeCN$ est rapidement substitué par l'hexaméthylphosphoramide sans formation de $NbOCl_3$.
Plus d'une trentaine d'adduits de $MOX_3 \cdot L$ et $MOX_3 \cdot 2L$ (M=Nb, Ta) ont été isolés, mais on n'a que peu d'information sur leur structure [72.7]. Une étude importante de RIESS [74.6] a mis en évidence par ^{1}H-RMN les différents isomères de $NbOCl_3 \cdot nMe_2SO$ (n=1,2) dans l'acétonitrile : la solution contient un mélange d'adduits monomères octaédriques partiellement dissociés, en équilibre dynamique. L'isomère dans lequel les Me_2SO sont cis et occupent des positions inéquivalentes domine largement (94 % du composé 1:2). Des essais préliminaires ont été effectués pour l'adduit $NbOCl_3 \cdot 2(Me_2N)_3PO$ mais ne sont pas publiés.

4.2 Stoechiométrie et déplacements chimiques d'adduits.

4.2.1 Stoechiométrie.

La stoechiométrie des adduits a été déterminée en solution, par RMN, dans la situation de l'échange bloqué. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 4-1 à 4-4. A l'exception de $(Me_2N)_3PO$, tous les ligands étudiés forment des adduits 1:1 avec MX_5 (M=Nb, Ta; X=F, Cl, Br). D'autres espèces apparaissent en plus de l'adduit 1:1, dans les solutions d'adduits de $(Me_2N)_3PO$ dans $CHCl_3$. Pour $NbCl_5$ par exemple, la concentration totale de ces nouvelles espèces représente 30 %

du ligand coordonné; mais elle n'est que 10 % si l'adduit de $(Me_2N)_3PO$ est formé à partir de $NbCl_5 \cdot CH_3CN$. Nous avons voulu vérifier si la réaction d'abstraction d'oxygène avec formation de $NbOCl_3 \cdot 2HMPA$ observée par R. J. DORSCHNER [72.6] avait lieu dans nos systèmes. L'oxychlorure de niobium $NbOCl_3$ a été synthétisé par pyrolyse de $NbCl_5 \cdot Me_2O$ [59.1]. Le spectre ^{1}H-RMN d'une solution $NbOCl_3 \cdot 2(Me_2N)_3PO$ dans $CHCl_3$ présente 4 doublets caractéristiques [1)] des 3 isomères possibles de l'adduit $NbOCl_3 \cdot 2(Me_2N)_3PO$.

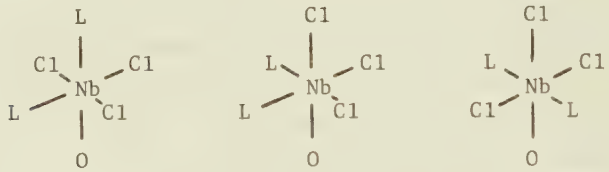


Figure 4-1 : Représentation des isomères géométriques de l'adduit octaédrique $NbOCl_3 \cdot 2L$, L = $(Me_2N)_3PO$.

Les spectres ^{1}H-RMN de solutions de $NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PO$ dans $CHCl_3$ présentent également ces 4 doublets en faibles intensités, si on les compare au doublet de l'adduit $NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PO$. De plus, un autre doublet à champ plus bas a été observé (δ = 2,94 ppm; $^3J(H,P)$ = 10,5 Hz); il a été attribué au $(Me_2N)_3PCl_2$ formé lors de la réaction d'abstraction d'oxygène. En conclusion, les espèces supplémentaires apparues dans les solutions des adduits de $(Me_2N)_3PO$ sont $NbOX_3 \cdot 2(Me_2N)_3PO$ et $(Me_2N)_3PX_2$ (X=Cl, F).

1) δ = 2,84; 2,79; 2,78; 2,73 ppm et $^3J(H, P)$ = 10,18; 10,03; 9,85; 9,85 Hz.

Tableau 4-1 : Déplacements chimiques δ(ppm) en ^{1}H-RMN, différences de déplacements chimiques Δδ(ppm), constantes de couplage ^{3}J(H,P)(Hz) et stoechiométrie des adduits de NbF_5 avec des composés phosphorylés, dans CH_2Cl_2 à - 100 °C.

$[Nb]_t$: 0,03 à 0,05 *m*. $[L]_t$: 0,06 à 0,10 *m*.

Référence : TMS interne.

Ligand L	δ(NbF_5·L) ± 0,01	Δδ a) ± 0,01	^{3}J(H,P) NbF_5·L ± 0,3	^{3}J(H,P) L ± 0,3	Stoechiométrie M : L
$(Me_2N)_3PO$ c)	+ 2,74	+ 0,14	10,3	9,4	-
$(Me_2N)_2(MeO)PO$	+ 3,83	+ 0,17	12,0	10,5	1:0,85 ± 0,2
$(Me_2N)_2(MeO)PO$	+ 2,79	+ 0,13	11,0	10,0	
$(Me_2N)(MeO)_2PO$	+ 3,88	+ 0,18	12,2	11,4	1:0,9 ± 0,1
$(Me_2N)(MeO)_2PO$	+ 2,85	+ 0,13	10,6	9,8	
$(MeO)_3PO$	+ 4,10	+ 0,23	11,8	11,0	1:1,0 ± 0,1 b)

a) $\Delta\delta = \delta(NbF_5 \cdot L) - \delta(L)$

b) échange non-bloqué : valeur obtenue par simulation de spectre

c) on observe encore d'autres signaux de très faibles intensités attribués aux isomères de l'adduit $NbOF_3 \cdot 2(Me_2N)_3PO$ et à $(Me_2N)_3PF_2$.

Tableau 4-2 : Déplacements chimiques δ(ppm) en ^{1}H-RMN, différences de déplacements chimiques Δδ(ppm), constantes de couplage $^{3}J(H,P)$(Hz) et stoechiométrie des adduits de TaF_5 avec des composés phosphorylés dans CH_2Cl_2 à - 100 °C.

$[Ta]_t$: 0,03 *m*. $[L]_t$: 0,06 *m*. Référence : TMS interne.

Ligand L	$\delta(TaF_5 \cdot L)$ ± 0,03	Δδ a) ± 0,03	$^{3}J(H,P)$ $TaF_5 \cdot L$ ± 0,3	$^{3}J(H,P)$ L ± 0,3	Stoechiométrie M : L
$(Me_2N)_3PO$ b)	+ 2,71	0,09	10,0	9,4	-
$(Me_2N)_2(\underline{Me}O)PO$	+ 3,90	0,26	12,3	11,3	1:0,85 ± 0,2
$(\underline{Me}_2N)_2(MeO)PO$	+ 2,80	0,17	10,5	9,8	
$(Me_2N)(\underline{Me}O)_2PO$	+ 3,96	0,30	11,9	11,0	1:0,89 ± 0,2
$(\underline{Me}_2N)(MeO)_2PO$	+ 2,82	0,13	10,8	9,8	
$(MeO)_3PO$	+ 4,15	0,30	11,6	11,0	1:0,9 ± 0,1

a) $\Delta\delta = \delta(TaF_5 \cdot L) - \delta(L)$

b) on observe encore d'autres signaux de très faibles intensités attribués aux isomères de l'adduit $TaOF_3 \cdot 2(Me_2N)_3PO$ et à $(Me_2N)_3PF_2$.

Tableau 4-3 : Déplacements chimiques δ(ppm) en ^{1}H-RMN, différences de déplacements chimiques Δδ(ppm), constantes de couplage ^{3}J(H,P)(Hz) et stoechiométrie des adduits de $NbCl_5$ avec des composés phosphorylés et thiophosphorylés, dans $CHCl_3$ à - 60 °C

$[Nb]_t$: 0,03 à 0,10 *m*. $[L]_t$: 0,03 à 0,30 *m*. Référence : TMS interne.

Ligand L	δ($NbCl_5$·L) ± 0,01	Δδ a) ± 0,01	^{3}J(H,P) $NbCl_5$·L ± 0,2	^{3}J(H,P) L ± 0,2	Stoechiométrie M : L
$(Me_2N)_3PO$ b)c)	+ 2,90	+ 0,20	10,5	9,4	-
$(Me_2N)_2(\underline{Me}O)PO$	+ 3,99	+ 0,26	12,5	11,3	1:0,92 ± 0,04
$(\underline{Me}_2N)_2(MeO)PO$	+ 2,95	+ 0,19	11,0	9,8	
$(Me_2N)(\underline{Me}O)_2PO$	+ 4,06	+ 0,33	12,1	11,4	1:0,9 ± 0,1
$(\underline{Me}_2N)(MeO)_2PO$	+ 2,91	+ 0,18	11,2	10,3	
$(MeO)_3PO$ b)	+ 4,13	+ 0,32	11,8	11,0	1:0,99 ± 0,02
$Cl(Me_2N)_2PO$	+ 3,01	+ 0,21	13,8	12,8	1:1,02 ± 0,02
$Cl_2(Me_2N)PO$ b)	+ 3,12	+ 0,19	16,4	15,6	1:1,00 ± 0,01
$Cl(MeO)_2PO$ b)	+ 4,25	+ 0,29	14,5	13,7	1:0,99 ± 0,02
$Cl_2(MeO)PO$ b)	+ 4,39	+ 0,28	17,1	17,3	1:0,99 ± 0,05
$(MeS)_3PO$	+ 2,71	+ 0,24	19,1	16,4	1:1,11 ± 0,07
$(Me_2N)_3PS$	+ 2,85	+ 0,19	11,2	11,3	1:1,08 ± 0,08

a) $\Delta\delta = \delta(NbCl_5\cdot L) - \delta(L)$ b) valeurs tirées de [72.1]

c) on observe encore d'autres signaux de très faibles intensités attribués aux isomères de l'adduit $NbOCl_3\cdot 2(Me_2N)_3PO$ et à $(Me_2N)_3PCl_2$.

Tableau 4-4 : Déplacements chimiques δ(ppm) en ^{1}H-RMN, différences de déplacements chimiques Δδ(ppm), constantes de couplage ^{3}J(H,P)(Hz) et stoechiométrie des adduits de $NbBr_5$ avec des composés phosphorylés et des nitriles, dans $CHCl_3$ à - 60 °C.

$[Nb]_t$: 0,03 à 0,06 *m*. $[L]_t$: 0,03 à 0,30 *m*.

Référence : TMS interne.

Ligand L	δ($NbBr_5$·L) 0, ± 0,01	Δδ a) ± 0,01	^{3}J(H,P) $NbBr_5$·L ± 0,3	^{3}J(H,P) L ± 0,3	Stoechiométrie M : L ± 0,1
$Cl_2(Me_2N)PO$	+ 3,12	+ 0,20	16,7	15,8	1 : 0,90
$(MeO)_3PO$	+ 4,19	+ 0,33	12,0	11,7	1 : 0,93
$Cl(MeO)_2PO$	+ 4,38	+ 0,29	16,8	17,5	1 : 0,97
$Cl_2(MeO)PO$	+ 4,27	+ 0,31	14,7	13,9	1 : 0,98
$ClCH_2CN$	+ 4,65	+ 0,43			1 : 0,97
FCH_2CN	+ 5,54	+ 0,45	45,6 b)	46,1 b)	1 : 0,92

a) $\Delta\delta = \delta(NbBr_5 \cdot L) - \delta(L)$

b) constante de couplage ^{2}J(H,F)

4.2.2 Déplacements chimiques.

Les déplacements chimiques sont mesurés dans la situation de l'échange bloqué. Les déterminations ont été effectuées à partir de plusieurs solutions avec des excès variables de ligand libre.

4.2.2.1 ^{1}H-RMN.

Les tableaux 4-1 à 4-4 rassemblent les valeurs de déplacements chimiques et de constantes de couplage des adduits phosphorylés de NbF_5, TaF_5, $NbCl_5$ et $NbBr_5$.
L'examen de ces tableaux montre que le ligand complexé résone systématiquement à champ plus bas que le ligand libre; ceci s'explique par la diminution de la densité électronique sur le proton qui résulte de la coordination. Dans la série des ligands phosphorylés, on remarque que les différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ entre espèces libre et complexée ne varient pas beaucoup, pour un même groupe fonctionnel, d'un ligand à l'autre ni de $NbCl_5$ à $NbBr_5$. Par contre, les $\Delta\delta$ sont nettement plus petits pour les adduits des fluorures que des chlorures. BUNZLI [71.1][72.2] et GOOD [74.5] ont observé des $\Delta\delta$ plus grands pour les adduits des chlorures et bromures de tantale que ceux des mêmes adduits de niobium. Nous observons la même tendance pour les adduits des fluorures de niobium et tantale. Remarquons également que les constantes de couplage J(H,P) des ligands ne sont que peu modifiées par la formation des adduits, elles augmentent de 5 à 10 %.

4.2.2.2 ^{19}F-RMN.

Un spectre de ^{19}F-RMN (84,67 MHz) typique des adduits phosphorylés du fluorure de tantale(V) en solution dans le chlo-

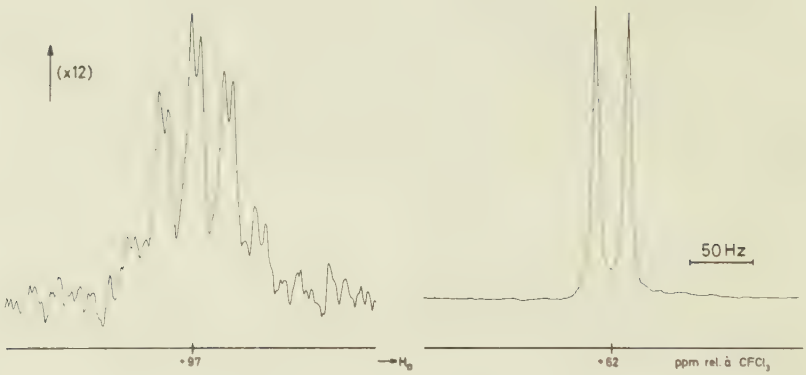


Figure 4-2 : Spectre ^{19}F-RMN (84,67 MHz) élargi de l'adduit $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$ 0,03 *m* dans CH_2Cl_2 à -100 °C.

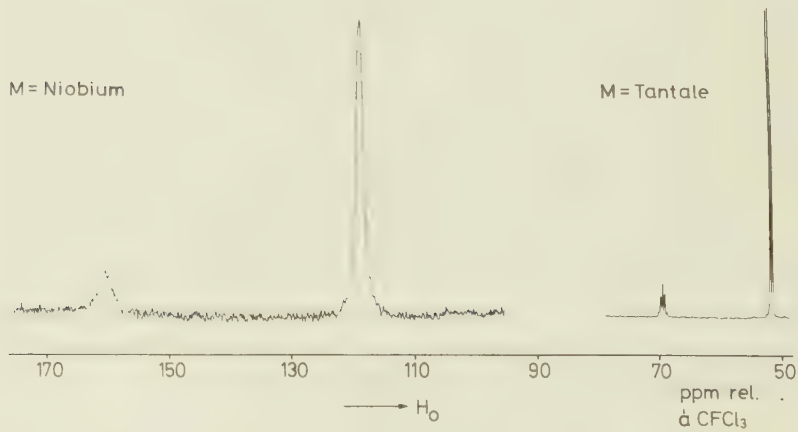


Figure 4-3 : Comparaison des spectres ^{19}F-RMN (84,67 MHz) des adduits $MF_5 \cdot (Me_2N)_3PO$ 0,03 *m* (M=Nb, Ta) dans CH_2Cl_2 à -100 °C.

rure de méthylène est représenté dans la figure 4-2. Ce spectre de l'adduit octaédrique $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$ est composé de deux signaux : un décuplet et un doublet d'intensités relatives 1/4 caractéristiques d'un système AM_4X avec $J(M, X) = 0$. Le signal associé au fluor axial (noté F^1) est un décuplet, car ce fluor est couplé à 4 fluors équatoriaux (notés F^2) et au phosphore du ligand. Le doublet observé pour les fluors équatoriaux F^2 montre que les F^2 ne sont pas couplés au phosphore. Nous avons reporté dans les tableaux 4-5 et 4-6 les déplacements chimiques et constantes de couplage de quelques adduits phosphorylés de NbF_5 et TaF_5. Nous constatons tout d'abord que les constantes de couplage $^2J(F^1, F^2)$ et $^3J(F^1, P)$ n'ont pas pu être mesurées pour les adduits de NbF_5 car les raies RMN sont trop larges

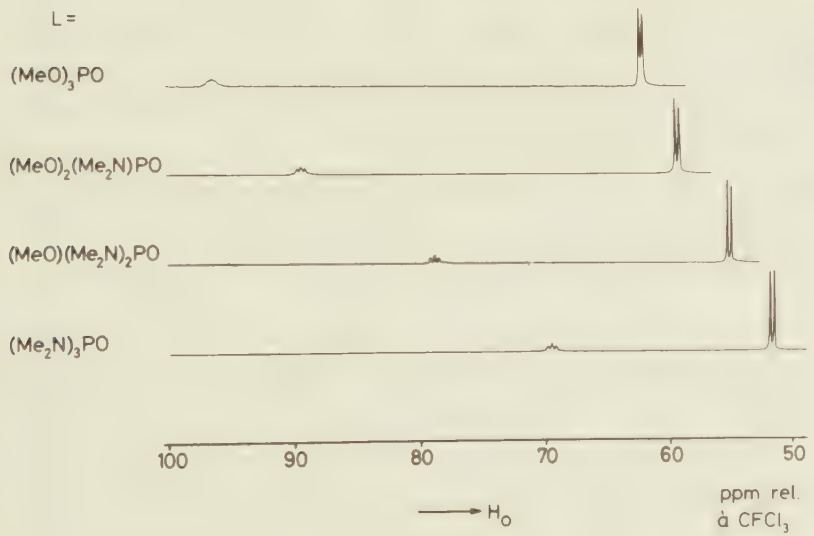


Figure 4-4 : Spectre ^{19}F-RMN (84,67 MHz) des adduits $TaF_5 \cdot L$ 0,03 *m* (L = ligand phosphorylé) dans CH_2Cl_2 à -100 °C.

Tableau 4-5 : Déplacements chimiques δ(ppm) en ^{19}F-RMN des fluors équatoriaux (F^2) et du fluor axial (F^1) dans les adduits octaédriques de NbF_5 avec des composés phosphorylés dans CH_2Cl_2 à - 100 °C.

[Nb] = 0,03 *m*. [L] = 0,06 *m*. Référence : $CFCl_3$ interne.

Ligand L	δ(NbF_5·L) F^2	F^1	$[F^2]/[F^1]$
$(Me_2N)_3PO$	118,8 ± 0,2	142 ± 1	3,7 ± 0,3
$(Me_2N)_2(MeO)PO$	124,3 ± 0,2	154 ± 1	3,9 ± 0,2
$(Me_2N)(MeO)_2PO$	130,3 ± 0,2	166,9 ± 0,5	3,8 ± 0,2
$(MeO)_3PO$	134,3 ± 0,2	175,5 ± 0,5	3,9 ± 0,2

Tableau 4-6 : Déplacements chimiques δ(ppm) en ^{19}F-RMN et constantes de couplage $^2J(F^1,F^2)$, $^3J(F^1,P)$(Hz) des fluors équatoriaux (F^2) et du fluor axial (F^1) dans les adduits octaédriques de TaF_5 avec des composés phosphorylés dans CH_2Cl_2 à - 100 °C.

[Ta] = 0,03 *m*. [L] = 0,03 - 0,06 *m*. Référence : $CFCl_3$ interne.

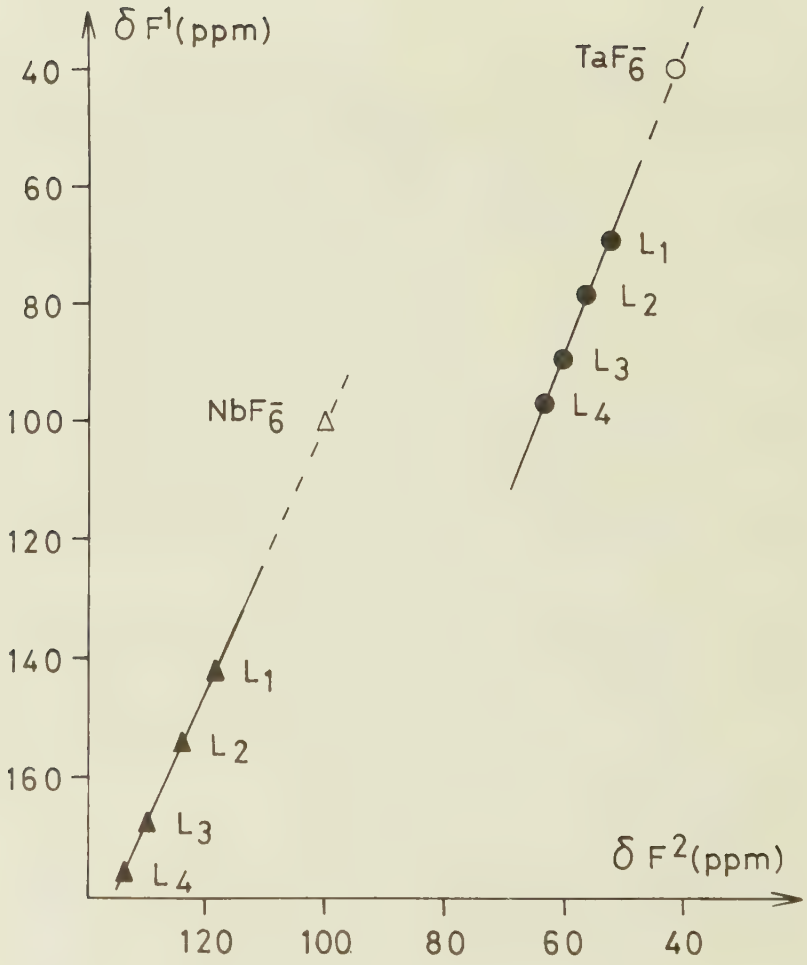
Ligand L	δTaF_5·L F^2 ± 0,06	F^1 ± 0,1	$^2J(F^1, F^2)$ ± 2	$^3J(F^1,P)$ ± 1	$[F^2]/[F^1]$ ± 0,2
$(Me_2N)_3PO$	51,73	69,5	28	7 a)	3,9
$(Me_2N)_2(MeO)PO$	55,22	78,9	27	6	4,2
$(Me_2N)(MeO)_2PO$	59,46	89,5	27	6	3,8
$(MeO)_3PO$	62,36	96,7	25	7	4,2

a) également mesuré par $^{31}P\{^1H\}$ RMN : 7,2 ± 0,3 Hz.

dans ce cas (figure 4-3). Cet élargissement s'explique par la faible valeur du temps de relaxation quadrupolaire du ^{93}Nb. Par contre, les spectres des adduits de TaF_5 sont bien résolus et nous voyons que les constantes de couplage ne changent pratiquement pas d'un complexe à l'autre. En revanche, les déplacements chimiques varient d'une manière considérable en fonction du pouvoir donneur du ligand (figure 4-4) et sont très différents pour les adduits de NbF_5 etTaF_5 (figure 4-3).

Les différences de déplacements chimiques du fluor-19 entre composés voisins sont dues principalement au terme paramagnétique de second ordre de l'expression de RAMSEY pour l'effet d'écran nucléaire [66.3]. GUTOWSKY et HOFFMAN [51.1] ont montré que l'on pouvait obtenir de bonnes estimations des déplacements chimiques du fluor-19, en considérant le pourcentage du caractère ionique de la liaison X-F. L'augmentation du caractère ionique de la liaison impliquera un déplacement chimique à champ plus haut, car la densité électronique du fluorure est augmentée. Nos résultats expérimentaux sont en accord avec cette approximation : les adduits qui résonent à champ plus haut sont ceux dont le ligand est un fort donneur [1]. Les électrons du ligand provoquent une diminution de charge sur le métal augmentant ainsi le caractère ionique des liaisons M-F. Les fréquences de résonance des fluors diminuent proportionnellement avec l'augmentation du pouvoir donneur des ligands (figure 4-4). Le tenseur paramagnétique d'écran est proportionnel à $-1/\Delta E$ (ΔE est la valeur moyenne des énergies d'excitation); ainsi, une augmentation de ΔE impliquera une constante d'écran moins négative et des déplacements chimiques

1) L'observation que les fluorures dans tous les adduits phosphorylés résonent à champ plus bas que dans l'hexafluorométallate(V) correspondant, implique que les ligands phosphorylés sont de moins bons donneurs que l'ion fluorure.



Pente = 2,2 ($NbF_5 \cdot L$) et 2,6 ($TaF_5 \cdot L$).

Figure 4-5 : Déplacements chimiques en ^{19}F-RMN (84,67 MHz) des fluors axiaux F^1 (δF^1) en fonction de ceux des fluors équatoriaux F^2 (δF^2) pour les adduits $MF_5 \cdot L$ dans CH_2Cl_2 à -100 °C. M = Nb(▲), Ta(●); L_1 = $(Me_2N)_3PO$, L_2 = $(Me_2N)_2(MeO)PO$, L_3 = $(Me_2N)(MeO)_2PO$, L_4 = $(MeO)_3PO$; référence : $CFCl_3$ interne.

à champ plus haut. Malheureusement, nous ne disposons pas des spectres UV des composés étudiés car les transferts de charge fluorure-métal sont trop énergétiques pour être mesurés dans CH_2Cl_2. Cependant, les valeurs des électronégativités optiques obtenues par VALLOTON [74.7][75.4] pour le niobium(V) (1,85) et le tantale(V) (1,62) permettent de prévoir une forte augmentation des énergies de transfert de charge en passant de l'un à l'autre. On prévoit donc des déplacements chimiques plus bas pour les composés du niobium(V) que pour ceux du tantale(V) ce qui a effectivement été observé.

Un examen plus approfondi des déplacements chimiques montre que, systématiquement, la fréquence de résonance des fluors axiaux F^1 est plus élevée que celle des équatoriaux F^2. Sur un grand domaine de déplacements chimiques, nous avons pu constater que les fluors axiaux sont environ deux fois plus influencés par la nature du ligand que les équatoriaux (figure 4-5). Ce fait suggère que les perturbations électroniques autour des fluors sont transmises avant tout à travers les orbitales d_π du métal; en effet, le fluor axial peut interagir avec les orbitales 2p de l'oxygène à travers deux orbitales d_π alors que chaque fluor équatorial n'interagit qu'à travers une seule orbitale d_π (figure 4-6) [75.5].

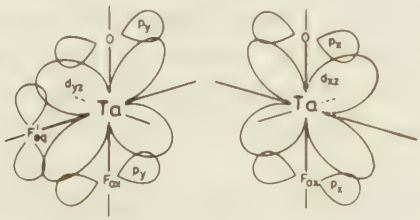


Figure 4-6 : Interactions p_π-d_π entre l'oxygène du ligand et les fluors.

4.2.2.3 ^{31}P-RMN.

Les déplacements chimiques en ^{31}P-RMN des ligands phosphorylés, mesurés à température ambiante, sont reportés dans le tableau 3-2. Leur interprétation quantitative est délicate, car il n'y a pas de corrélation apparente entre l'électronégativité des groupes fixés sur l'atome de phosphore et le déplacement chimique [67.2]. Dans le tableau 4-7, nous donnons les différences de déplacements chimiques entre ligand libre et coordonné de quelques adduits phosphorylés $MX_5 \cdot L$ (M=Nb, Ta; X=F, Cl, Br) en solution dans le chloroforme à ~60 °C ou le chlorure de méthylène à -100 °C. Les spectres de ces solutions ont permis de vérifier d'une part la stoechiométrie des adduits et d'autre part l'abscence de produits de décomposition des ligands.

Pour les adduits de $NbCl_5$, le signal ^{31}P-RMN apparaît à champ plus bas que celui du ligand libre. La diminution de l'effet d'écran pourrait s'expliquer, comme en ^{1}H-RMN, par le transfert de charge du ligand sur l'acide de Lewis. Cependant, les différences de déplacements chimiques ne suivent pas l'échelle du pouvoir donneur du ligand. Il faut noter également que certains adduits du tantale(V) résonent à champ plus haut que le ligand libre. Nous ne proposons aucune interprétation, même qualitative, des déplacements chimiques dus à la coordination $\Delta\delta$ dans ces adduits. Une meilleure compréhension des déplacements chimiques nécessiterait une étude systématique. En particulier, il s'agirait de mieux fixer les conditions de température et de solvant, et d'étendre l'étude à d'autres acides de Lewis.

4.3 Stabilité relative des adduits phosphorylés.

Les constantes de stabilité relative de quelques composés d'addition de NbX_5 (X=Cl, Br) avec des ligands phosphorylés

Tableau 4-7 : Différences de déplacements chimiques en ^{31}P {H}-RMN $\Delta\delta$(ppm) = $\delta(MX_5 \cdot L) - \delta(L)$ de quelques adduits de MX_5 (M = Nb, Ta; X = F, Cl, Br) avec des composés phosphorylés L.

$[MX_5]$ = 0,05 - 0,10 *m*. [L] = 0,1 - 0,4 *m*.

MX_5	L	$\Delta\delta$ ± 0,5	Solvant
NbF_5	$(MeO)_3PO$	- 5,5	CH_2Cl_2 a)
TaF_5	$(Me_2N)_3PO$	+ 4,7	CH_2Cl_2 a)
TaF_5	$(MeO)_3PO$	- 2,4	CH_2Cl_2 a) c)
$NbCl_5$	$(MeO)_3PO$	4,8	$CHCl_3$ b)
$NbCl_5$	$Cl(MeO)_2PO$	3,7	$CHCl_3$ b)
$NbCl_5$	$Cl_2(MeO)PO$	14,0	$CHCl_3$ b)
$NbCl_5$	Cl_3PO	23,4	$CHCl_3$ b)
$TaCl_5$	$(MeO)_3PO$	- 5,6	CH_2Cl_2 a)
$TaBr_5$	$(MeO)_3PO$	- 6,3	CH_2Cl_2 a)

a) à environ - 100 °C.

b) à - 60 °C.

c) $^3J(P,F^1)$ = 7,2 ± 0,3 Hz.

sont déterminées en solution diluée par RMN dans la situation de l'échange bloqué. Le rapport des constantes de formation de deux adduits $NbX_5 \cdot L_a$ et $NbX_5 \cdot L_b$ est obtenu par la détermination de la constante d'équilibre compétitif (équation 4-1) :

$$NbX_5 \cdot L_b + L_a \rightleftharpoons^{K_{a,b}} NbX_5 \cdot L_a + L_b \qquad (4\text{-}1)$$

Les méthodes utilisées sont décrites au paragraphe 3.5.2 et les valeurs numériques reportées dans les tableaux 10-1 à 10-11. La figure 4-7 illustre la détermination directe de la constante $K_{(MeO)_3PO,\ (MeS)_3PO}$. Les erreurs sur les constantes sont estimées en fonction de la reproductibilité des intégrations. Dans certaines conditions, la valeur de $K_{a,b}$ peut être vérifiée par comparaison avec un troisième ligand L_c. $K_{a,b}$ doit être égale au produit $K_{a,c} \cdot K_{c,b}$, la valeur retenue de $K_{a,b}$ est alors une valeur moyenne.

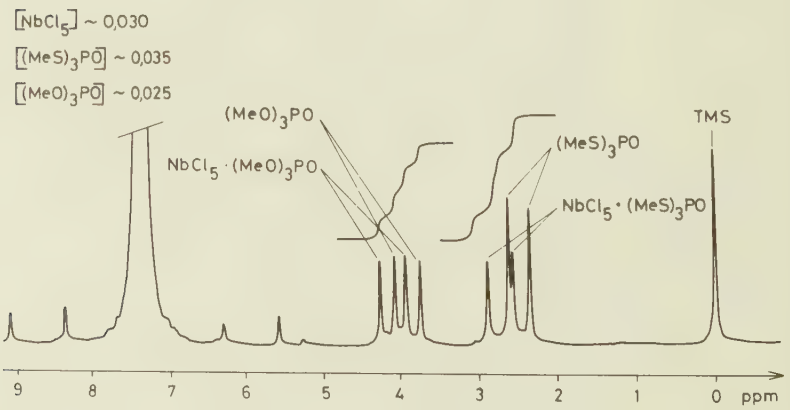


Figure 4-7 : Détermination de la constante de stabilité relative $K_{(MeO)_3PO,\ (MeS)_3PO}$ pour $NbCl_5$ dans $CHCl_3$ à -60 °C. (Spectre ^1H-RMN à 60 MHz).

Tableau 4-8 : Constantes de stabilité relative pour les composés d'addition de $NbCl_5$ avec quelques composés phosphorylés et thiophosphorylés dans $CHCl_3$ à - 60 °C.

$[Nb]_t$: 0,03 - 0,10 *m*. $[L_a]_t + [L_b]_t$ compris entre 0,7 et 0,8 *m*.

L_a	L_b	$K_{a,b}$	L_c	$K'_{a,b}$ a)	Log $K''_{a,b}$ b)
$(MeO)_2(Me_2N)PO$	$Cl(Me_2N)_2PO$	4,5 ± 0,6 c)			0,65
	$(MeO)_3PO$	31 ± 6 c)			1,49
$Cl(Me_2N)_2PO$	$(MeO)_3PO$	13 ± 4 d) e)			1,11
$(MeO)_3PO$	$(MeS)_3PO$	1,6 ± 0,2 c)			0,20
$Cl(MeO)_2PO$	$Cl_2(Me_2N)PO$	10,5 ± 1,5 d) e)			1,02
$Cl_2(Me_2N)PO$	Me_2S	1,1 ± 0,1 d) e)			0,04
	Me_3CCN	23 ± 3 d) e)	Me_2S	23 ± 4	1,36
Me_2S	Me_3CCN	21 ± 2 f)			1,32
$(Me_2N)_3PS$	Me_3CCN	2,4 ± 0,4 c)			0,38
Me_3CCN	MeCN	1,1 ± 0,1 g)			0,04
	$Cl_2(MeO)PO$	2,6 ± 0,2 c) e)	MeCN	2,5 ± 0,4	0,40
MeCN	$Cl_2(MeO)PO$	2,3 ± 0,2 c) e)			0,36
MeCN	$ClCH_2CN$	$1,26 \cdot 10^3$ g)			3,10
$ClCH_2CN$	Cl_3PO	2,5 ± 0,3 d) h)			0,39
	FCH_2CN	3,6 ± 0,3 g)	Cl_3PO	3,7 ± 1	0,56
Cl_3PO	FCH_2CN	1,5 ± 0,3 d) e)			0,17

a) $K'_{a,b} = K_{a,c} \cdot K_{c,b}$

b) $K''_{a,b}$ = valeur moyenne de $K_{a,b}$

c) Méthode directe

d) Méthode indirecte

e) [72.1] f) [72.2]

g) [71.1] h) [71.3]

Tableau 4-9 : Constantes de stabilité relative pour les composés d'addition de $NbBr_5$ avec quelques composés phosphorylés, dans CH_2Cl_2 à - 60 °C.

$[Nb]_t$: 0,03 - 0,05 *m*. $[L_a]_t + [L_b]_t$ compris entre 0,06 et 0,5 *m*.

L_a	L_b	$K_{a,b}$	Log $K_{a,b}$
$Cl(MeO)_2PO$	$Cl_2(Me_2N)PO$	9 ± 2 a)	0,95
$Cl_2(Me_2N)PO$	MeCN	5,3 ± 0,9 a)	0,72
	Me_3CCN	6,8 ± 1 a)	0,83
MeCN	Me_3CCN	1,4 ± 0,2 a) c)	0,15
Me_3CCN	$Cl_2(MeO)PO$	5,3 ± 0,6 a) d)	0,72
Me_3CCN	Me_2O	48 ± 5 a) c)	1,68
$ClCH_2CN$	FCH_2CN	3,0 ± 0,3 a) d)	0,48
FCH_2CN	Cl_3PO	2,5 ± 0,8 b) d)	0,40
$ClCH_2CN$	Cl_3PO	11,5 ± 3 b) d)	1,06

a) Méthode directe

b) Méthode indirecte

c) Déterminé par GOOD [74.1]

d) Dans $CHCl_3$

Résultats pour les chlorures de niobium.

Des différences considérables de stabilité entre les adduits de $NbCl_5$ avec Cl_3PO, $(MeO)_3PO$, $(Me_2N)_3PO$ ont été observées par BUNZLI [71.3]. ROLLIER [72.1] a positionné quelques adduits de stabilité intermédiaire, mais une échelle complète de stabilité n'a pas pu être établie. Nous avons tenté de combler certaines lacunes, mais les différences sont telles qu'il faudrait rechercher encore d'autres ligands de type $(MeS)_2(Me_2N)PO$ par exemple pour relier définitivement Cl_3PO à $(Me_2N)_3PO$ par une échelle de stabilité. Les résultats de ROLLIER complétés par nos mesures figurent au tableau 4-8.

Résultats pour les bromures de niobium.

Les résultats des quelques mesures effectuées figurent dans le tableau 4-9. Le chloroforme conduisant à des décompositions spécialement pour les adduits de Me_2O, MeCN, $Cl(Me_2N)_2PO$, $Cl_2(Me_2N)PO$, nous avons utilisé le chlorure de méthylène. Le déplacement chimique des nitriles halogénés ne permet pas d'effectuer les mesures dans CH_2Cl_2; nous avons alors utilisé $CHCl_3$. La position de $TaBr_5 \cdot Cl_2(Me_2N)PO$ a été également déterminée par rapport à l'acétonitrile et au pivalonitrile pour permettre à GOOD [74.5] de vérifier les positions relatives de ces deux ligands :

$$K_{Cl_2(Me_2N)PO,\ Me_3CCN} = 18 \pm 3;\quad K_{Cl_2(Me_2N)PO,\ MeCN} = 30 \pm 4$$

4.4 Discussion.

Le comportement donneur de l'oxygène phosphoryle dépend de la nature des groupes substituants du phosphore. Le pouvoir donneur peut être estimé qualitativement en considérant deux effets de ces groupes substituants : l'effet inductif statique dû à l'électronégativité et l'effet de conjugaison des doublets libres des substituants qui entrent en concurrence avec ceux de l'oxygène pour l'occupation des orbitales 3d vacantes du phosphore. La charge partielle sur l'oxygène phosphoryle, en relation avec ces deux effets, reflète le pouvoir donneur du ligand. Les charges sur l'oxygène calculées par WAGNER [63.3] [63.4] pour $(Me_2N)_3PO$ (-0,81), $(MeO)_3PO$ (-0,56) et Cl_3PO (-0,53) permettent de prévoir le pouvoir donneur de ces ligands. Un autre paramètre susceptible de rendre compte du pouvoir donneur est l'ordre de liaison π(P-O) qui vaut 0,88 pour $(Me_2N)_3PO$, 1,06 pour $(MeO)_3PO$ et 1,15 pour Cl_3PO [71.8]. Une étude par résonance quadrupolaire du ^{35}Cl [67.1] a montré que pour Cl_3PO, il n'y a pas de conjugaison des doublets libres, ce qui justifie la basse stabilité des adduits de Cl_3PO où seule l'électronégativité des chlorures intervient. La grande différence de stabilité rencontrée en passant de Cl_3PO à $(MeO)_3PO$ et à $(Me_2N)_3PO$ montre que l'effet de conjugaison des doublets libres des substituants du phosphore avec les orbitales 3d du phosphore est déterminant quant à la stabilité de l'adduit.

Il faut remarquer que l'ordre de liaison ne corrèle pas toujours avec le pouvoir donneur du ligand. BUNZLI [73.4] a montré que le Cl_3PS ne coordine pas avec $NbCl_5$ car la rétrodonation π compense complètement le transfert σ depuis l'atome de phosphore. Bien que l'ordre de liaison π est 0,8, la charge nette sur l'atome de soufre est +0,03 (calculée par CNDO/2). Cette différence du pouvoir donneur entre groupe phosphoryle et

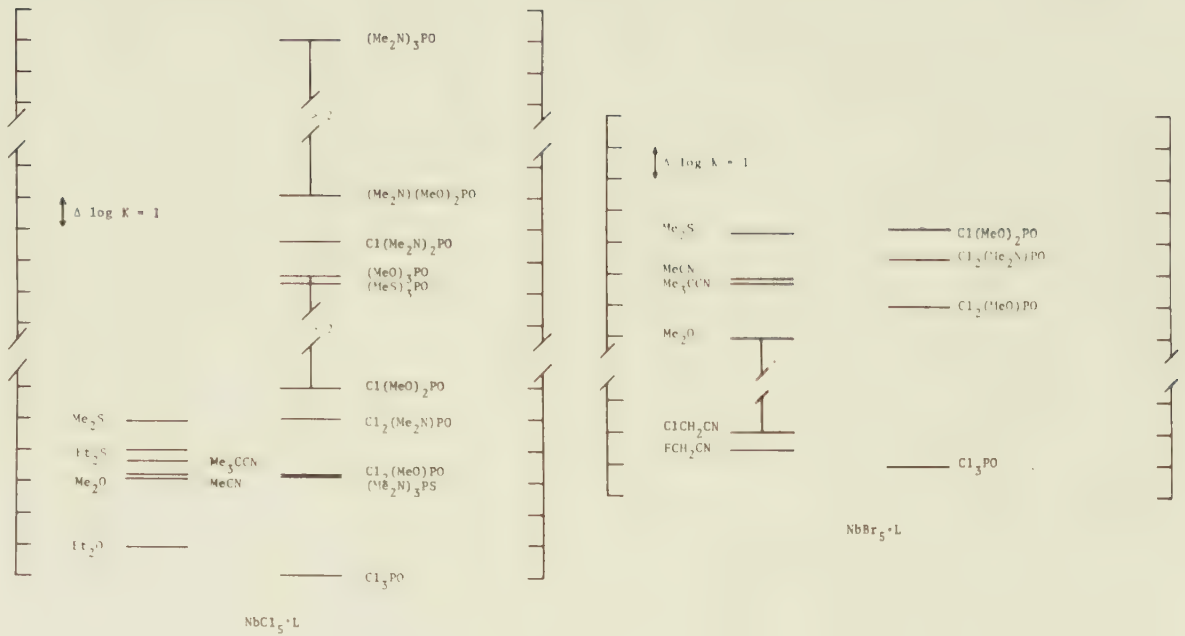


Figure 4-8 : Stabilité relative des adduits $NbX_5 \cdot L$ (X = Cl, Br) à -60 °C. $[NbX_5 \cdot L]_t$ entre 0,03 et 0,10 *m*.

thiophosphoryle a également été mise en évidence dans notre étude : $NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PS$ est beaucoup moins stable que $NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PO$. Cette différence de stabilité est liée au groupe donneur et non pas à l'atome donneur S ou O. En effet, BUNZLI [72.2] a constaté un phénomène inverse pour les adduits du chlorure de niobium(V) avec les éthers et les thioéthers : les adduits les plus stables sont ceux des thioéthers.

La stabilité des adduits des bromures par rapport à ceux des chlorures n'a pas pu être déterminée en raison de la formation d'halogénures mixtes décrite au chapitre 5. Cependant, la comparaison des échelles de stabilité montre que la séquence de force donneur des ligands est conservée et que les différences de stabilité entre adduits phosphorylés ne varient pratiquement pas lors du passage des chlorures aux bromures. Dans les séries de ces adduits avec les diméthylchalcogènes, GOOD [74.2] a pu mettre en évidence l'effet symbiotique proposé par JØRGENSEN [64.1]. Cet effet peut être résumé comme suit : les bases dures (atomes donneurs électronégatifs) retiennent leurs électrons de valence lorsqu'elles sont liées à un atome central et augmentent la charge positive de ce dernier, lui donnant un caractère d'acide de Lewis dur. Les bases molles (atomes donneurs de faible électronégativité) cèdent en partie leurs électrons à l'atome central et réduisent sa charge positive, lui donnant un caractère d'acide de Lewis mou. L'ion bromure présente un caractère plus mou que l'ion chlorure [63.6]. On s'attend donc à une stabilisation d'autant plus grande des adduits formés avec des ligands mous dans le cas des bromures. La différence de stabilité entre les adduits formés avec les diméthylchalcogènes s'accroît nettement lorsqu'on passe des chlorures aux bromures de niobium(V). Le caractère relativement dur de certains ligands phosphorylés permet d'expliquer l'invariance des différences de stabilité observée pour les adduits phosphorylés de ces mêmes halogénures de niobium(V).

La détermination des constantes d'équilibres compétitifs entre les adduits formés par divers ligands phosphorylés avec les chlorures et bromures de niobium(V) a permis de compléter la séquence de stabilité de ces deux adduits. Nous avons représenté ces séquences semi-quantitatives dans la figure 4-8. Les ligands phosphorylés bons donneurs présentent l'intérêt d'étendre cette séquence du côté des fortes stabilités.

5 ADDUITS D'HALOGENURES MIXTES DE $TaF_{5-i}Cl_i \cdot (MeO)_3PO$.

5.1 Introduction.

Lorsqu'on mélange TaF_5, $TaCl_5$ et $(MeO)_3PO$ dans CH_2Cl_2, il se forme les adduits d'halogénures mixtes de type $TaF_{5-i}Cl_i \cdot (MeO)_3PO$ (i = 0 à 5). Nous avons préparé de cette manière trois solutions 0,1 *m* en complexes mixtes avec des rapports TaF_5 : $TaCl_5$ valant 1:3, 1:1 et 3:1. Les spectres ^{19}F-RMN à - 100 °C obtenus sur un spectromètre BRUKER HX-90 à 84,67 MHz sont représentés sur la figure 5-1.

Pour désigner les complexes, nous adopterons la notation illustrée dans la figure 5-2.

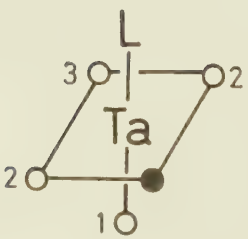


Figure 5-2 :

Représentation de l'adduit $TaF^1F_2^2F^3Cl \cdot (MeO)_3PO$

L : $(MeO)_3PO$,

● = Cl : atome de Cl,

1 ○ = F^1 : atome de fluor en trans par rapport à $(MeO)_3PO$,

2 ○ = F^2 : atome de fluor en trans par rapport à un autre atome de fluor,

3 ○ = F^3 : atome de fluor en trans par rapport à un atome de chlore.

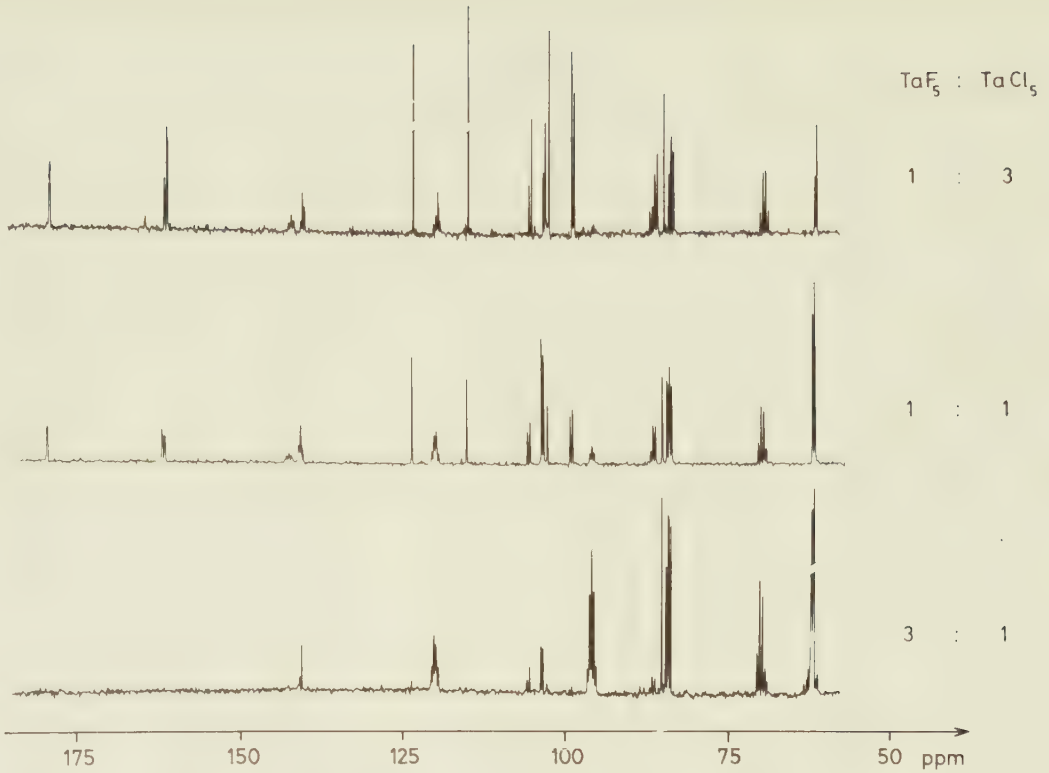


Figure 5-1 : Spectres ^{19}F-RMN (84,67 MHz) de mélanges d'adduits d'halogénures mixtes de type $TaF_{5-i}Cl_i \cdot (MeO)_3PO$ (i = 0 à 5) dans CH_2Cl_2, à -100 °C. $[Ta]_t$ = 0,1 *m*.

5.2 Attribution des spectres.

L'identification des six espèces et de leurs isomères a été effectuée à partir de plusieurs critères :

α) Les solutions qui contiennent un excès de TaF_5 par rapport à $TaCl_5$ favorisent les espèces riches en fluor.

β) Les travaux en ^{19}F-RMN de BUSLAEV [71.6] [74.1] sur les anions de type $MF_xCl_yBr_z^-$ (M = Nb, Ta; x+y+z = 6) mettent en évidence que :

a) dans un même isomère, les fluors F^3 résonent à champ plus haut que les fluors F^2.

b) pour chaque type de fluors, les résonances sont déplacées quasi linéairement vers les champs bas lorsque le nombre de chlores augmente dans la molécule.

Pour permettre une lecture plus aisée, nous avons élargi d'un facteur 6 chaque multiplet du spectre TaF_5 : $TaCl_5$ (figure 5-3). Les caractéristiques RMN des espèces sont reportées dans le tableau 5-1.

(I) $TaF_5 \cdot L$

Le doublet des $4F^2$ à 62,36 ppm, le décuplet du F^1 à 96,70 ppm sont aisément identifiés à partir de spectres de $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$ seul en solution.

(II) $TaF_4Cl \cdot L$ (2 isomères)

(IIa) $TaF_4^2Cl \cdot L$

Le seul singulet présent dans le mélange $3TaF_5 : TaCl_5$ résone à 85,44 ppm (critère α). Le remplacement d'un fluor par un chlore provoque une augmentation de déplacement chimique d'environ 23 ppm pour les F^2.

(IIb) $TaF^1F^2_2F^3Cl\cdot L$

Le signal des F^2 doit être voisin de 85 ppm (β-b). On observe à 84,37 ppm un quadruplet avec $^2J(F^2, F^1)$ légèrement inférieur à $^2J(F^2, F^3)$ [1].
Selon (β-a), F^3 résone à champ plus haut que F^2. A 70,16 ppm se trouve un quadruplet avec $^2J(F^3, F^2)$ égal à $^2J(F^3, F^1)$. F^1 est couplé à F^3, deux F^2 et au P de $(MeO)_3PO$. Un tel signal a l'allure générale d'un quadruplet dédoublé par $^3J(F^1, P)$. Ce multiplet est observé à 120,1 ppm.
Le rapport des intensités $F^1/F^2/F^3$ est 1/2/1, ce qui est en accord avec la structure de l'isomère.
La résonance des F^1 est donc déplacée d'environ 23 ppm par l'introduction d'un chlore. Les constantes de couplage peuvent être classées dans l'ordre suivant :

$$^3J(F^1, P) << {}^2J(F^1, F^2) < {}^2J(F^1, F^3) \sim {}^2J(F^2, F^3)$$

(III) $\underline{TaF_3Cl_2}\cdot L$ (3 isomères)

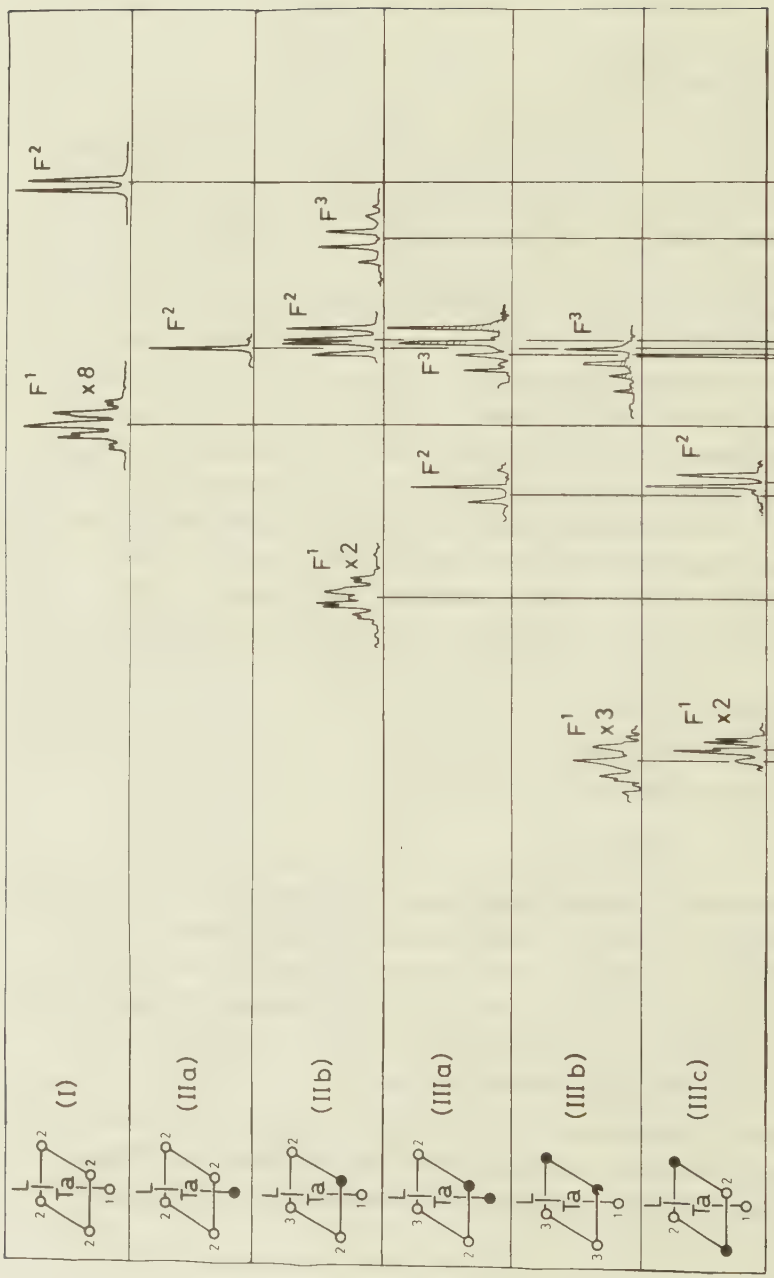
Régions de résonance prévues par (β-2) :
F^1 = 143 ppm et F^2 = 108 ppm.

(IIIa) $TaF^2_2F^3Cl_2\cdot L$

Un doublet correspondant aux F^2 est observé à 105,94 ppm. Le seul triplet F^3 détectable dans le mélange $3TaF_5:TaCl_5$ résone à 87,20 ppm. Le rapport des intensités relatives F^2/F^3 vaut environ 2. La résonance des F^3 est donc déplacée d'environ 17 ppm par l'introduction d'un chlore dans la molécule.

---

1) L'assignation des constantes de couplage est compatible avec les valeurs de $^2J(F^2, F^1)$ observées dans les composés (I) et (IIIc).


(I)
(IIa)
(IIb)
(IIIa)
(IIIb)
(IIIc)
L
Ta
F1
F2
F3
x8
x2
x3
175
150
125
100
75
50 ppm

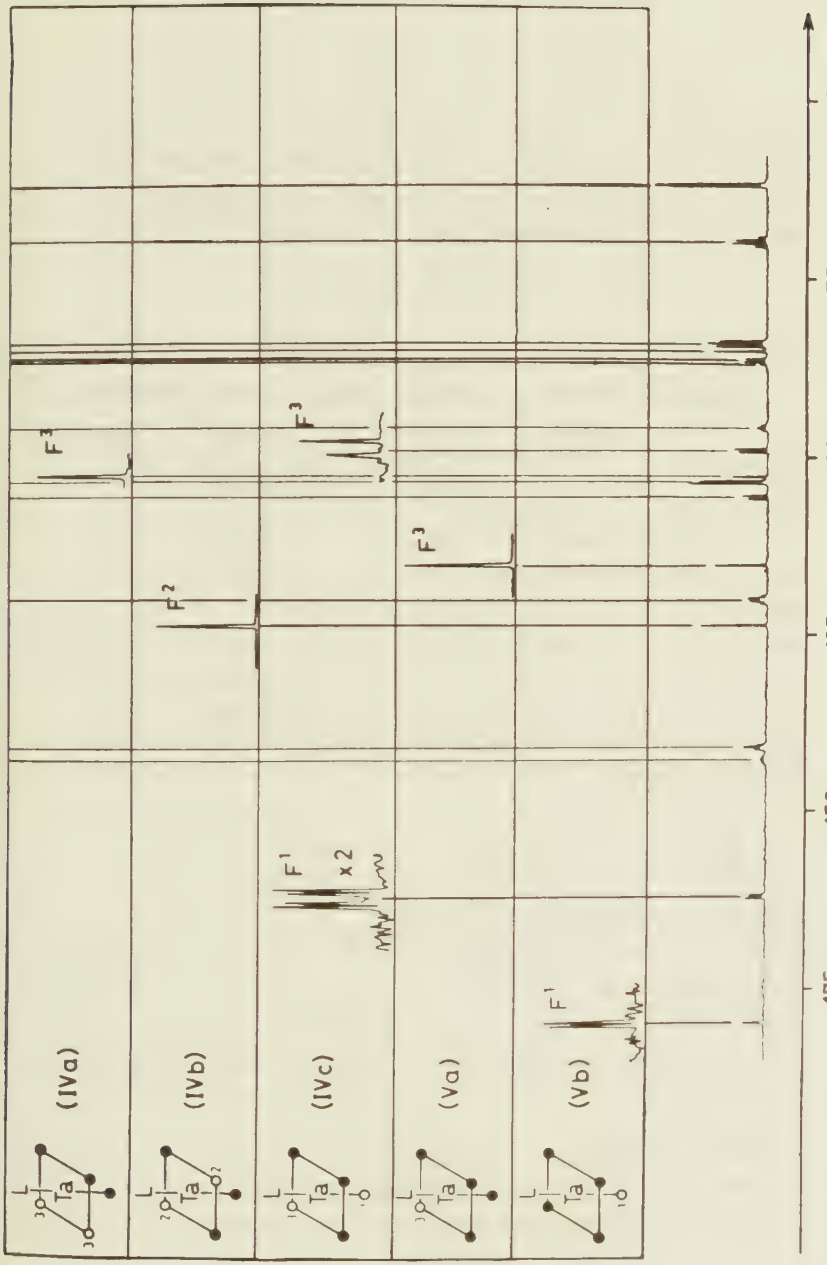


Figure 5-3 : Spectre ^{19}F-RMN (84,67 MHz) élargi du mélange $TaF_5/TaCl_5/(MeO)_3PO$ 1/1/2 dans CH_2Cl_2 à - 100 °C.

(IIIb) $TaF^1F_2^3Cl_2 \cdot L$

Le multiplet δ = 142,85 ppm est bien la représentation des couplages de F^1 avec $2F^3$ et le P de $(MeO)_3PO$. La position des F^3 doit être voisine de celle des F^3 dans (IIIa). Un doublet, dont l'intensité est le double du signal de F^1, se trouve à 86,70 ppm.

(IIIc) $TaF^1F_2^2Cl_2 \cdot L$

Le triplet dédoublé δ = 140,85 ppm peut être attribué au F^1 de cet isomère. Une éventuelle inversion avec le multiplet du F^1 de (IIIb) peut être écartée en considérant les constantes de couplages. En effet, $^2J(F^1, F^2)$ est légèrement inférieure à $^2J(F^1, F^3)$, donc le multiplet F^1 de (IIIc) doit être moins large que celui de (IIIb). Le doublet correspondant aux F^2 résone à 103,83 ppm, fréquence voisine des F^2 de (IIIa). La valeur égale à 2 du rapport des intensités des bandes F^2/F^1 vérifie la structure de l'isomère et permet d'écarter l'inversion éventuelle de F^2 de (IIIa) avec F^2 de (IIIc).

(IV) $\underline{TaF_2}\underline{Cl_3} \cdot \underline{L}$ (3 isomères)

Régions de résonance prévues par (β-b) :
F^1 = 163 ppm, F^2 = 128 ppm et F^3 = 104 ppm.

(IVa) $TaF_2^3Cl_3 \cdot L$

Le singulet δ = 103,06 ppm correspond à cet isomère.

(IVb) $TaF_2^2Cl_3 \cdot L$

Le singulet, à champ le plus bas, δ = 123,88 ppm est attribué aux F^2 de cet isomère.

(IVc) $TaF^1F^3Cl_3 \cdot L$

La forme de raie de F^1 est caractéristique de cette structure : doublet $^2J(F^1, F^3)$ dédoublé par $^3J(F^1, P)$. On l'observe à 161,88 ppm, dans le domaine de résonance prévu par (β-b). L'intensité du doublet F^3, δ = 99,4 ppm, correspond à celle du signal F^1 et (β-b) est respecté.

(V) $\underline{TaFCl_4 \cdot L}$ (2 isomères)

Régions de résonance prévues par (β-b) :
F^1 = 179 ppm et F^3 = 116 ppm.

(Va) $TaF^3Cl_4 \cdot L$

Le singulet résonant à 115,44 ppm est attribué à cet isomère.

(Vb) $TaF^1Cl_4 \cdot L$

Le signal dû à ce complexe est celui qui résone à champ le plus bas, car l'espèce contient le maximum de chlores et $\delta F^1 > \delta F^2 > \delta F^3$. De plus, le doublet avec petite constante de couplage $^3J(F^1, P)$ observé à 179,52 ppm est caractéristique de cette structure.

Les multiplets observés aux fréquences prévues par les postulats α et β correspondent aux structures fines théoriques attendues pour chaque isomère.
Ainsi, deux règles suffisent pour estimer le déplacement chimique d'un fluor :

Règle 1 : Les déplacements chimiques des fluors sont fortement influencés par la nature du substituant se trouvant en trans. Pour une espèce de même

stoechiométrie, les fréquences de résonance augmentent dans l'ordre $F^3 < F^2 < F^1$.

Règle 2 : Les fréquences de résonance pour chaque type de fluor augmentent quasi linéairement avec le nombre de chlores présents dans le complexe. L'incrément vaut environ 20 ppm pour F^1 et F^2 et environ 16 ppm pour F^3 (figure 5-4).

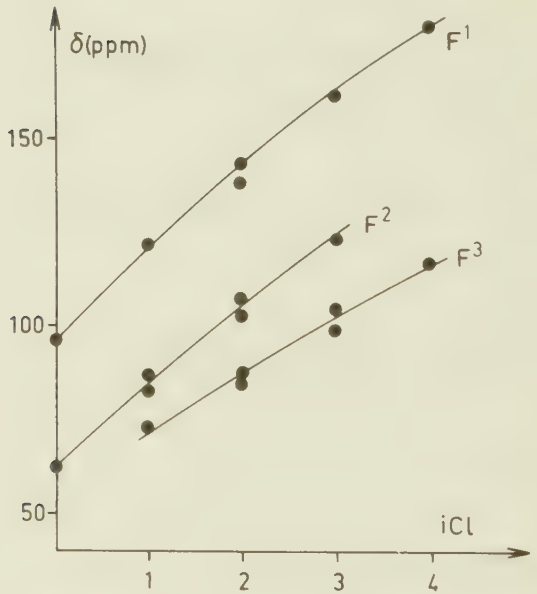


Figure 5-4 : Déplacements chimiques en ^{19}F-RMN (84,67 MHz) relativement à $CFCl_3$ des isomères de $TaF_{5-i}Cl_i \cdot (MeO)_3PO$ en fonction du nombre d'atomes de chlore iCl, dans CH_2Cl_2 à -100 °C.

Tableau 5-1 : Déplacements chimiques (δppm) en ^{19}F-RMN, constantes de couplage J(Hz) et intensités relatives des adduits d'halogénures mixtes $TaF_{5-i}Cl_i \cdot (MeO)_3PO$ dans CH_2Cl_2 à -100 °C.
$[Ta]_t$ = 0,10 *m*. Référence : $CFCl_3$ interne.

	δ ± 0,07			J ± 3				Intensités (± 10 %)								
								TaF_5 : $3TaCl_5$			TaF_5 : $TaCl_5$			$3TaF_5$: $TaCl_5$		
	F^1	F^2	F^3	F^1F^2	F^1F^3	F^2F^3	F^1P	F^1	F^2	F^3	F^1	F^2	F^3	F^1	F^2	F^3
$TaF_4^1F^2 \cdot L$ (I)	96,70	62,36		25			7	-	240		225	1000		340	1350	
$TaF_4^2Cl \cdot L$ (IIa)		85,44							150			220			90	
$TaF_3^1F_2^2F^3Cl \cdot L$ (IIb)	120,10	84,37	70,16	27	35	35	9	200	400	220	460	920	430	150	320	150
$TaF_2^2F^3Cl_2 \cdot L$ (IIIa)		105,94	87,20			36			170	90		190	80		14	
$TaF_2^1F_2^3Cl_2 \cdot L$ (IIIb)	142,85		86,70		36		9	145		290	200		260	11		25
$TaF_3^1F^2Cl_2 \cdot L$ (IIIc)	140,85	103,83		25			9	185	350		400	700		39	56	
$TaF_2^2 \cdot Cl_3 \cdot L$ (IVa)			103,06							230			150			
$TaF^2Cl_3 \cdot L$ (IVb)		125,88							440			260				
$TaF_2^1F^2Cl_3 \cdot L$ (IVc)	161,86		99,40		33		9	500		280	420		380			
$TaF^2Cl_4 \cdot L$ (Va)			115,44							500			230			
$TaF^1Cl_4 \cdot L$ (Vb)	179,52						9	355			250					

L'interprétation des différences de déplacements chimiques du fluor-19 selon l'approximation de GUTOWSKY et HOFFMAN [51.1] s'est révélée fructueuse dans la discussion des spectres des adduits fluorés (cf. chapitre 4, p. 39). Rappelons que cette approximation ne tient compte que du caractère ionique de la liaison M-F; une liaison ionique pure permet de remplir complètement la couche électronique externe du fluorure ce qui implique une faible fréquence de résonance. Expérimentalement, nous constatons que chaque substitution d'un fluor par un chlore provoque une augmentation des fréquences de résonance, ce qui implique une diminution du caractère ionique des liaisons M-F [1]. BUSLAEV [74.1] fait la même observation dans les systèmes mixtes $MF_xCl_yBr_z^-$ (M=Nb, Ta; x+y+z = 6).

Nous avons expliqué la grande variation de fréquences du fluor axial F^1 par rapport au fluor équatorial F^2 en considérant les interactions p_π-d_π entre oxygène donneur et fluor à travers les orbitales d du métal. Ainsi, le fluor F^1 peut interagir à travers les deux orbitales d_{yz} et d_{xz} du métal alors que les fluors équatoriaux n'interagissent qu'au travers de l'une ou l'autre.

Dans les adduits mixtes la variable n'est plus le ligand, qui est fixe, mais on introduit progressivement des atomes de Cl dans $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$. On peut essayer de discuter la variation relative des déplacements chimiques au sein des paires F^3F^1, F^2F^1 et F^3F^2 comme nous l'avions fait précédemment pour la

---

1) Notons que le remplacement d'un fluorure de TaF_6^- par un ligand moins électronégatif provoque une diminution de charge sur le métal. Poursuivant le raisonnement, on s'attend donc à une augmentation du caractère ionique des liaisons M-F et par conséquent à une diminution des fréquences de résonance, soit le contraire de ce qui est observé.

paire F^1F^2 (figure 4-5). Les trois fonctions correspondantes ($\delta F^3 = f(\delta F^1)$; $\delta F^2 = f(\delta F^1)$; $\delta F^3 = f(\delta F^2)$) ont été reportées ensemble sur la figure 5-5.

Considérant chaque fonction indépendamment, on peut montrer facilement que les orbitales p de chaque chlore ajouté interagissent avec chacun des fluors de la paire au travers d'une seule orbitale d, différente pour chaque fluor. On en déduit des pentes proches de 1.

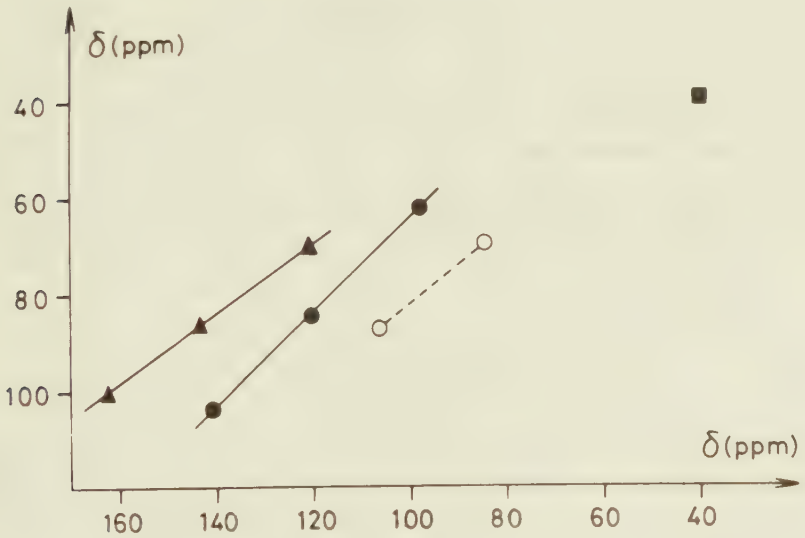


Figure 5-5 : Relations entre déplacements chimiques (^{19}F-RMN 84,67 MHz) des différents fluors pour les adduits mixtes $TaF_{5-i}Cl_i \cdot (MeO)_3PO$ dans CH_2Cl_2 à -100 °C. $\delta F^3 = f(\delta F^1)$▲; $\delta F^2 = f(\delta F^1)$●; $\delta F^3 = f(\delta F^2)$○; TaF_6^- ■ ; référence $CFCl_3$ interne.

Pente : 0,75 (▲); 0,94 (●); 0,8 (○).

5.3 Etude des équilibres de distribution.

5.3.1 Distribution statistique.

Les réactions de formation des adduits d'halogénures mixtes métalliques avec un ligand monodenté peuvent être écrites sous la forme générale [69.2] :

$$(n-i)\ MX_n \cdot L + i\ MY_n \cdot L \overset{K_i}{\rightleftharpoons} n\ MX_{n-i}Y_i \cdot L \qquad (5\text{-}1)$$

M : atome métallique
L : ligand monodentate
X,Y : halogènes
n+1 : nombre de coordination
i : 0 à n
K_i : constante d'équilibre

$$K_i = \frac{[MX_{n-i}Y_i \cdot L]^n}{[MX_n \cdot L]^{n-i}\ [MY_n \cdot L]^i} \qquad (5\text{-}2)$$

Il est important de noter que $MX_{n-i}Y_i \cdot L$ représente généralement un groupe d'isomères géométriques de même composition. $[MX_{n-i}Y_i \cdot L]$ est donc la somme des concentrations d'un groupe d'isomères. Pour fixer la concentration des n+1 groupes en solution, n-1 constantes d'équilibre sont nécessaires. La concentration statistique de chacun de ces groupes est donnée par le terme correspondant de l'expansion binômiale $(r + (1-r))^n$ où r est la fraction molaire de MX_n (CALINGAERT [39.1]).

D'où

$$[MX_{n-i}Y_i \cdot L] = \frac{n!}{i!(n-i)!} r^{n-i} (1-r) \qquad (5-3)$$

A partir des relations (5-2) et (5-3), on peut obtenir la valeur statistique des constantes K_i

$$K_i = \left(\frac{n!}{i!(n-i)!} \right)^n \qquad (5-4)$$

Le programme ISOMER [71.5], basé sur la méthode de BAILER et MAYPER [57.3], permet le calcul de la fraction molaire statistique f_N d'un isomère N au sein du groupe $MX_{n-i}Y_i \cdot L$. La constante statistique K_N de l'équilibre de formation de l'isomère N est alors :

$$K_N = \left[\frac{f_N \cdot n!}{i!(n-i)!} \right]^n \qquad (5-5)$$

Dans le système $TaF_{5-i}Cl_i \cdot L$ (L = $(MeO)_3PO$, i = 0 à 5), les équilibres globaux sont les suivants :

$$(5-i)\ TaF_5 \cdot L + i\ TaCl_5 \cdot L \overset{K_i}{\rightleftharpoons} 5\ TaF_{5-i}Cl_i \cdot L \qquad (5-6)$$

où $K_1 = K_4 = 5^5$ et $K_2 = K_3 = 10^5$

La répartition des isomères est décrite par les équilibres :

$$4\ TaF_5\cdot L + TaCl_5\cdot L \xrightleftharpoons{K_{IIa}} 5\ TaF_4^2Cl\cdot L$$
$$\xrightleftharpoons{K_{IIb}} 5\ TaF^1F_2^2F^3Cl\cdot L$$

$$3\ TaF_5\cdot L + 2\ TaCl_5\cdot L \xrightleftharpoons{K_{IIIa}} 5\ TaF_2^2F^3Cl_2\cdot L$$
$$\xrightleftharpoons{K_{IIIb}} 5\ TaF^1F_2^3Cl_2\cdot L$$
$$\xrightleftharpoons{K_{IIIc}} 5\ TaF^1F_2^2Cl_2\cdot L$$

$$2\ TaF_5\cdot L + 3\ TaCl_5\cdot L \xrightleftharpoons{K_{IVa}} 5\ TaF_2^3Cl_3\cdot L$$
$$\xrightleftharpoons{K_{IVb}} 5\ TaF_2^2Cl_3\cdot L$$
$$\xrightleftharpoons{K_{IVc}} 5\ TaF^1F^3Cl_3\cdot L$$

$$TaF_5\cdot L + 4\ TaCl_5\cdot L \xrightleftharpoons{K_{Va}} 5\ TaF^3Cl_4\cdot L$$
$$\xrightleftharpoons{K_{Vb}} 5\ TaF^1Cl_4\cdot L$$

Les constantes d'équilibre statistiques correspondant à ces réactions sont reportées dans le tableau 5-2. Lorsque la répartition n'est pas statistique, les constantes d'équilibre et les enthalpies libres de formation dévient de leurs valeurs statistiques. Les constantes d'équilibre sont reliées aux enthalpies libres par mole ΔG_N^o des réactions de formation au moyen de la formule (5-7). La variation d'enthalpie libre

$$\Delta G_N^o = (-RT/5)\cdot \mathrm{Ln}K_N \qquad (5\text{-}7)$$

Tableau 5-2 : Fraction molaire statistique f_N, constante statistique K_N de l'équilibre de formation pour l'isomère N, enthalpies libres ΔG_N^o (kcal/mole) et variation d'enthalpies libres $\delta\Delta G_N^o$ (kcal/mole) pour les réactions de formation des complexes mixtes $TaF_{5-i}Cl_i \cdot L$ (L = $(MeO)_3PO$) dans CH_2Cl_2 à - 100 °C.

$[TaF_{5-i}Cl_i \cdot L]_{tot}$ = 0,10 *m*.

	Isomères		f_N	K_N	ΔG_N^o stat.	ΔG_N^o a) exp.	$\delta\Delta G_N^o$ b)
$TaF_4Cl \cdot L$	$TaF_4^2Cl \cdot L$	(IIa)	0,2	1	0	+ 0,42 ± 0,05	0,42 ± 0,05
	$TaF^1F_2^2F^3Cl \cdot L$	(IIb)	0,8	1024	- 0,48	- 0,20 ± 0,01	0,28 ± 0,01
$TaF_3Cl_2 \cdot L$	$TaF_2^2F^3Cl_2 \cdot L$	(IIIa)	0,4	1024	- 0,48	+ 0,34 ± 0,02	0,82 ± 0,02
	$TaF^1F_2^3Cl_2 \cdot L$	(IIIb)	0,4	1024	- 0,48	+ 0,16 ± 0,01	0,64 ± 0,01
	$TaF^1F_2^2Cl_2 \cdot L$	(IIIc)	0,2	32	- 0,24	- 0,09 ± 0,06	0,15 ± 0,06
$TaF_2Cl_3 \cdot L$	$TaF_2^3Cl_3 \cdot L$	(IVa)	0,2	32	- 0,24	+ 0,44 ± 0,01	0,68 ± 0,01
	$TaF_2^2Cl_3 \cdot L$	(IVb)	0,4	1024	- 0,48	+ 0,22 ± 0,01	0,70 ± 0,01
	$TaF^1F^3Cl_3 \cdot L$	(IVc)	0,4	1024	- 0,48	- 0,11 + 0,05	0,37 ± 0,05
$TaFCl_4 \cdot L$	$TaF^3Cl_4 \cdot L$	(Va)	0,8	1024	- 0,48	+ 0,08 ± 0,05	0,56 + 0,05
	$TaF^1Cl_4 \cdot L$	(Vb)	0,2	1	0	+ 0,05 ± 0,04	0,05 ± 0,04

a) Calculé à partir des intensités reportées dans le tableau 5-1

b) $\delta\Delta G_N^o = \Delta G_N^o$ expérimental - ΔG_N^o statistique

$\delta\Delta G_N^o$ = ΔG_N^o expérimental-ΔG_N^o statistique donne une mesure de la déviation d'une redistribution par rapport à une répartition statistique. Les constantes d'équilibre expérimentales ont été déterminées à partir des intensités relatives des signaux ^{19}F-RMN et des concentrations initiales en TaF_5 et $TaCl_5$. Les valeurs statistiques et expérimentales des enthalpies libres de formation sont également reportées dans le tableau 5-2.

5.3.2 Discussion.

Les valeurs de $\delta\Delta G^o$ (tableau 5-2) montrent que la répartition des complexes mixtes n'est pas tout à fait statistique. Néanmoins, les déviations sont faibles; dans les distributions non statistiques, $\delta\Delta G^o$ peut être de l'ordre de 6-10 kcal/mole [70.4][70.3]. Le signe positif de $\delta\Delta G^o$ indique que les complexes mixtes sont défavorisés par rapport à une distribution statistique. La comparaison des $\delta\Delta G^o$ (kcal/mole) indique que cette déstabilisation des adduits augmente dans la série :

$TaF^1Cl_4\cdot L$	$<$	$TaF^1F_2^2Cl_2\cdot L$	$<$	$TaF^1F_2^2F^3Cl\cdot L$	$<$	$TaF^1F^3Cl_3\cdot L$	$<$	$TaF_4^2Cl.L$
(Vb)		(IIIc)		(IIb)		(IVc)		(IIa)
0,05		0,15		0,28		0,37		0,42

$TaF^3Cl_4\cdot L$	$<$	$TaF^1F_2^3Cl_2\cdot L$	$<$	$TaF_2^3Cl_3\cdot L$	$<$	$TaF_2^2Cl_3$	$<$	$TaF_2^2F^3Cl_2\cdot L$
(Va)		(IIIb)		(IVa)		(IVb)		(IIIa)
0,56		0,64		0,68		0,70		0,82

La géométrie préférée d'un adduit peut être exprimée en fonction de la nature de ses couples de ligands trans l'un par rapport à l'autre; la déstabilisation diminue dans la série suivante :

L trans Cl > F trans Cl > F trans F > Cl trans Cl > L trans F

Cette série des couples déstabilisants permet de prévoir la géométrie préférée d'un adduit mixte. Ces résultats coïncident avec ceux donnés par BUSLAEV [74.1] pour les anions des halogénures mixtes de Nb(V) et Ta(V) : la présence de ligands identiques en trans déstabilise moins les espèces $MF_{6-i}X_i^-$ (M=Nb, Ta; X=Cl, Br). Les isomères de $NbF_3X_3^-$ contenant 3 liaisons de type F-Nb-X ne sont pas observés car trop peu stables.

En conclusion, nous pouvons dire que pour les adduits mixtes $TaF_{5-i}Cl_i \cdot L$:

a) les groupes d'isomères intermédiaires sont défavorisés par rapport à une distribution statistique
b) les adduits des halogénures mixtes avec un fluor axial F^1 sont plus stables que leurs isomères avec un chlore axial; de plus, ceux qui ont des ligands similaires en trans sont plus stables que leurs isomères.

Du point de vue cinétique, nous avons effectué quelques essais d'orientation. Les spectres d'un mélange $TaF_5:TaCl_5:(MeO)_3PO$ 1:1:2 ont été enregistrés à plusieurs températures entre -100 et +30 °C, et ces mesures nous permettent de faire quelques observations. Tout d'abord, on remarque que, par élévation de température, les pics coalescent plus rapidement pour les espèces riches en fluor. De plus, au-dessous de 30 °C, cette coalescence correspond à des échanges intramoléculaires de fluors avec rétention de la configuration. En d'autres termes, il n'y a pas d'isomérisation entre les différents adduits de même stoechiométrie. Toutefois des échanges intermoléculaires chlore-fluor ont lieu, puisque nous avons préparé les adduits mixtes en mélangeant à température ambiante les adduits des chlorures et fluorures de tantale(V). L'établissement de ces équilibres d'échanges est rapide car on n'observe pas de variation de l'allure des spectres RMN en fonction du temps.

Note : En supposant que notre échelle de couples déstabilisants puisse être transposée dans le système $NbCl_{5-i}Br_i \cdot MeCN$ (en tenant compte des électronégativités relatives des halogénures), nous constatons que l'ordre des couples déstabilisants est l'inverse de celui indiqué par KIDD et SPINNEY [73.3]. Ces auteurs ont étudié la série d'anions $NbCl_nBr_{6-n}^-$ par ^{93}Nb-RMN en solution dans CH_3CN. Pour les composés où plusieurs isomères géométriques sont possibles, ils font l'hypothèse qu'un seul isomère est présent. La structure de cet isomère est estimée en comparant les déplacements chimiques observés en ^{93}Nb-RMN (onde continue, sans stabilisation de champ) avec ceux calculés par le modèle "Pairwise Addivity" [67.3]. Les mêmes mesures effectuées par P. MEIER [75.3] dans nos laboratoires en ^{93}Nb-RMN avec transformée de Fourier et stabilisation de champ, indiquent des déplacements chimiques différents. Contrairement aux observations de KIDD et SPINNEY, MEIER a montré que le déplacement chimique des niobiums varie linéairement avec le nombre de Cl de l'anion. Ainsi, la fonction qui décrit les déplacements chimiques niobium-93 de ces composés est de premier ordre. Le modèle "Pairwise Addivity" est donc inadéquat dans l'interprétation de ces spectres et les assignations de structure de KIDD et SPINNEY sont douteuses. Par analogie, les conclusions tirées sur les adduits $NbCl_{5-i}Br_i \cdot MeCN$ nous semblent également suspectes. Nous pensons que plusieurs isomères d'un composé peuvent être présents en solution, mais que la largeur des pics et les faibles différences de déplacements chimiques ne nous permettent pas de les distinguer par ^{93}Nb-RMN.

6 DYNAMIQUE DES ADDUITS

6.1 Introduction.

Dans le chloroforme et le chlorure de méthylène, les halogénures de niobium (V) et de tantale (V) réagissent quantitativement avec les bases de Lewis pour former des adduits monomères non dissociés de stoechiométrie 1:1. En présence d'un excès de ligand en solution, on observe par RMN un échange entre ligand libre et fixé sur l'adduit. Deux types de mécanismes d'échange, dissociatif (D) ou associatif (A ou I_a) ont été mis en évidence par BUNZLI [72.3] et GOOD [75.2]. Les travaux en ^{19}F-RMN de MOSS [70.5] [71.7] sur les fluorures de niobium et de tantale en solution dans des ligands (Et_2O, MeCN, Et_2S, DMSO) ne donnent pas d'information sur les mécanismes d'échange, car les réactions sont beaucoup trop rapides. S. BROWNSTEIN et M. J. FARALL [74.3] ont étudié, par ^{19}F-RMN, le système $TaF_5 \cdot Me_2O$ dans le chlorure de méthylène. Pour le complexe seul en solution, un mécanisme d'échange intramoléculaire entre les fluors équatoriaux et axial est proposé. En présence d'un excès de TaF_5 non entièrement dissout, le mécanisme est alors intermoléculaire; il y a échange entre TaF_5 libre et TaF_5 complexé avec formation éventuelle d'un complexe ionique 1:1 en faible quantité. D'autres espèces ioniques de stoechiométrie 1:2 sont observées en grandes concentrations dans les solutions où la base de Lewis est en excès.

Dans notre étude, nous avons utilisé deux approches :

- Les réactions d'échange de ligands phosphorylés des adduits de MCl_5 et MF_5 (M=Nb, Ta) ont été observés par ^{1}H-RMN.
- Les échanges de fluors ont été examinés par ^{19}F-RMN.

Le choix des systèmes étudiés a été dicté par plusieurs critères :

a) Les spectres ^{19}F-RMN des adduits de TaF_5 sont mieux résolus que ceux de NbF_5, car le temps de relaxation quadrupolaire du ^{93}Nb est petit, ce qui élargit les raies RMN.

b) Les échanges de ligands des adduits de TaF_5 moins stables que $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$ ne peuvent pas être bloqués à -100 °C, en ^{1}H-RMN.

c) Les échanges de ligands des adduits de $NbCl_5$ plus stables que $NbCl_5 \cdot (MeO)_3PO$ sont encore bloqués à +100 °C.

6.2 Résultats.

6.2.1 Réactions d'échange de ligands phosphorylés.

Les réactions d'échange de ligands phosphorylés examinées peuvent être décrites par l'équation :

$$MX_5 \cdot L + L^* \rightleftharpoons MX_5 \cdot L^* + L \qquad (6\text{-}1)$$

où M = Nb, Ta X = F, Cl L = ligand phosphorylé

6.2.1.1 Détermination des ordres de réaction.

S'il s'agit d'une réaction de premier ordre (ordre 1 en complexe et 0 en ligand), les temps de résidence [1] τ_C et τ_L du ligand coordonné et libre sont reliés aux équations

---

1) Pour un complexe de rapport métal-ligand 1:1 le temps de résidence du ligand, déterminé par RMN, est égal à la durée de vie moyenne du complexe.

cinétiques par les relations (6-2) et (6-3):

$$1/\tau_C = -d[MX_5 \cdot L]/([MX_5 \cdot L]dt) = k_1 \qquad (6\text{-}2)$$

$$1/\tau_L = -d[L]/([L]dt) = k_1[MX_5 \cdot L]/[L] \qquad (6\text{-}3)$$

Lorsque la réaction est de second ordre (ordre 1 en complexe et 1 en ligand), les temps de résidence τ_C et τ_L du ligand coordonné et libre sont reliés aux équations cinétiques par les relations (6-4) et (6-5):

$$1/\tau_C = -d[MX_5 \cdot L]/([MX_5 \cdot L]dt) = k_2[L] \qquad (6\text{-}4)$$

$$1/\tau_L = -d[L]/([L]dt) = k_2[MX_5 \cdot L] \qquad (6\text{-}5)$$

Les lois cinétiques ont été déterminées à températures fixes en faisant varier la concentration du ligand. Les graphes des pages suivantes portent $1/\tau_C$ en fonction de l'excès de ligand. Les valeurs numériques exactes sont reportées dans les tableaux 10-12 à 10-18 de l'annexe.

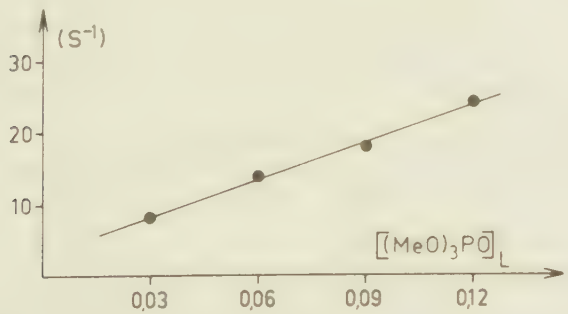


Figure 6-1 : $1/\tau_C$ obtenu par le programme DNMR pour $NbF_5 \cdot (MeO)_3PO$ en fonction de la concentration en $(MeO)_3PO$ libre, dans CH_2Cl_2, à - 108 °C. $[NbF_5 \cdot (MeO)_3PO]$ = 0,03 *m*.

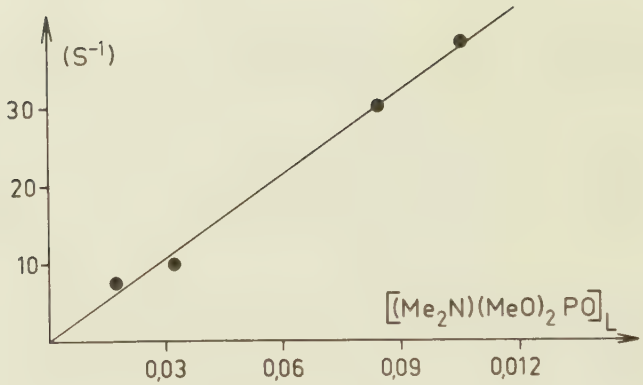


Figure 6-2 : $1/\tau_C$ obtenu par le programme DNMR pour $TaF_5 \cdot (Me_2N)(MeO)_2PO$ en fonction de la concentration en $(Me_2N)(MeO)_2PO$ libre, dans CH_2Cl_2, à - 71,5 °C.
$[TaF_5 \cdot (Me_2N)(MeO)_2PO]$ = 0,03 *m*.

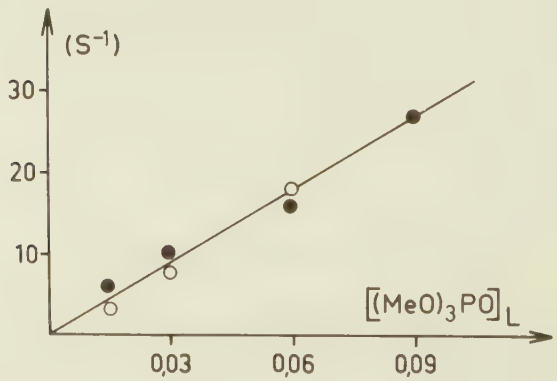


Figure 6-3 : $1/\tau_C$ obtenu par le ligand coordonné (o) et libre (•) pour $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$ en fonction de la concentration en $(MeO)_3PO$ libre, dans CH_2Cl_2, à - 110 °C.
$[TaF_5 \cdot (MeO)_3PO]$ = 0,03 *m*.

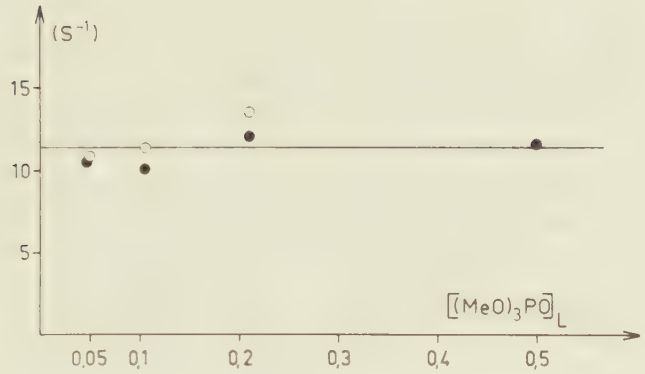


Figure 6-4 : $1/\tau_C$ obtenu par le ligand coordonné (o) et libre (●) pour $NbCl_5 \cdot (MeO)_3PO$ en fonction de la concentration en $(MeO)_3PO$ libre, dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane à + 112 °C. $[NbCl_5 \cdot (MeO)_3PO]$ = 0,10 *m*.

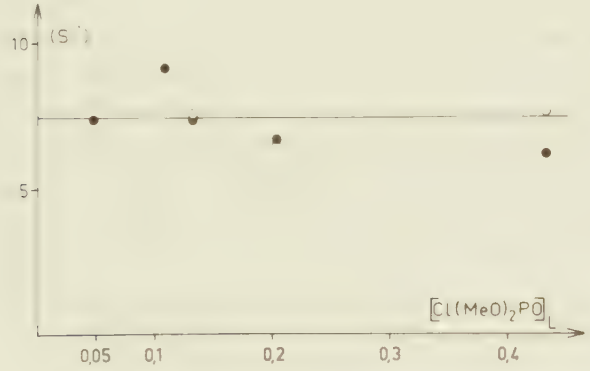


Figure 6-5 : $1/\tau_C$ obtenu par le ligand coordonné (o) et libre (●) pour $NbCl_5 \cdot Cl(MeO)_2PO$ en fonction de la concentration en $Cl(MeO)_2PO$ libre, dans $CHCl_3$ à + 39 °C. $[NbCl_5 \cdot Cl(MeO)_2PO]$ = 0,10 *m*.

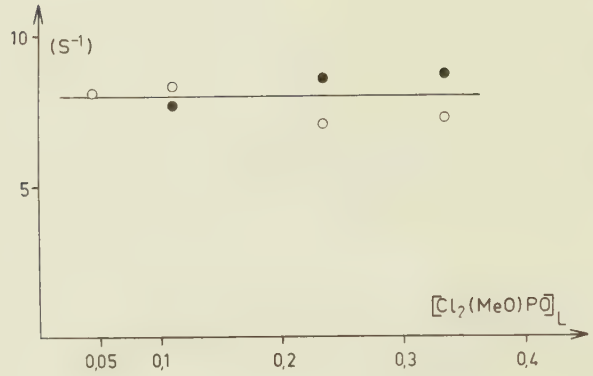


Figure 6-6 : $1/\tau_C$ obtenu par le ligand coordonné (o) et libre (●) pour $NbCl_5 \cdot Cl_2(MeO)PO$ en fonction de la concentration en $Cl_2(MeO)PO$ libre, dans $CHCl_3$, à - 10 °C.
$[NbCl_5 \cdot Cl_2(MeO)PO]$ = 0,1 *m*.

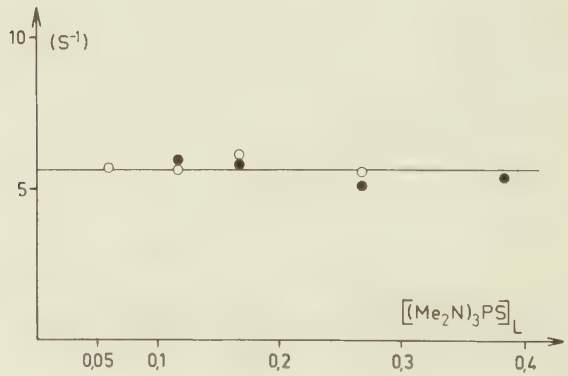


Figure 6-7 : $1/\tau_C$ obtenu par le ligand coordonné (o) et libre (●) pour $NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PS$ en fonction de la concentration en $(Me_2N)_3PS$ libre, dans CH_2Cl_2, à + 12,5 °C.
$[NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PS]$ = 0,05 *m*.

Les résultats des figures 6-1 à 6-3 montrent que pour les adduits de NbF_5 et TaF_5 avec les ligands phosphorylés, la loi cinétique de la réaction d'échange de ligand est de second ordre. Au contraire, pour les adduits de $NbCl_5$ avec les ligands phosphorylés (figures 6-4 à 6-7), la loi cinétique est de premier ordre. Les ordres des réactions examinées figurent au tableau 6-1 (p. 96).

6.2.1.2 Paramètres d'activation.

Les variations des vitesses de réaction en fonction de la température ont été mesurées sur le plus grand domaine possible. Les limites sont fixées par les solvants et par les faibles différences de déplacements chimiques entre l'adduit et le ligand libre.
Les figures 6-8 à 6-10 permettent de comparer les droites d'activation des adduits de NbF_5, TaF_5, $NbCl_5$ respectivement. Les enthalpies et entropies d'activation reportées au tableau 6-1 sont calculées à partir des graphes d'Arrhénius (formule (3-20)) par régression linéaire (méthode des moindres carrés). Les enthalpies libres d'activation ont été déterminées à 0 ^{o}C; cette température fait intervenir quelques valeurs extrapolées hors du domaine de mesure, mais elle permet la comparaison de nos résultats avec ceux reportés précédemment.

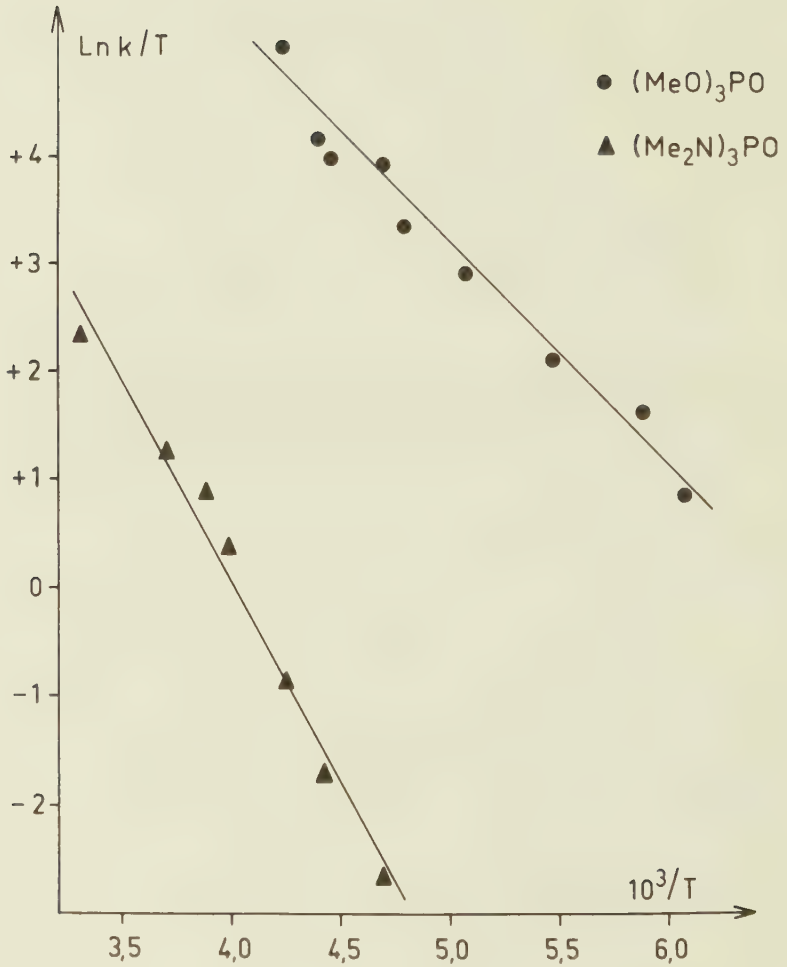


Figure 6-8 : Détermination des enthalpies et entropies d'activation pour les réactions d'échange de ligands phosphorylés de $NbF_5 \cdot L$.

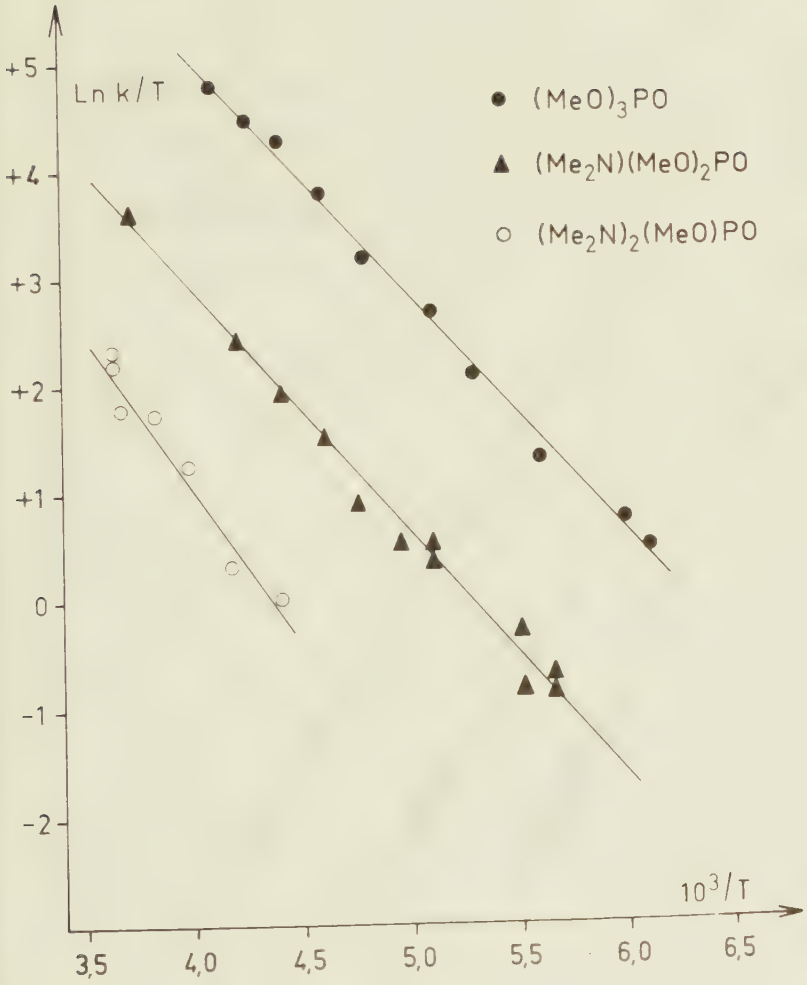


Figure 6-9 : Détermination des enthalpies et entropies d'activation pour les réactions d'échange de ligands phosphorylés de $TaF_5 \cdot L$.

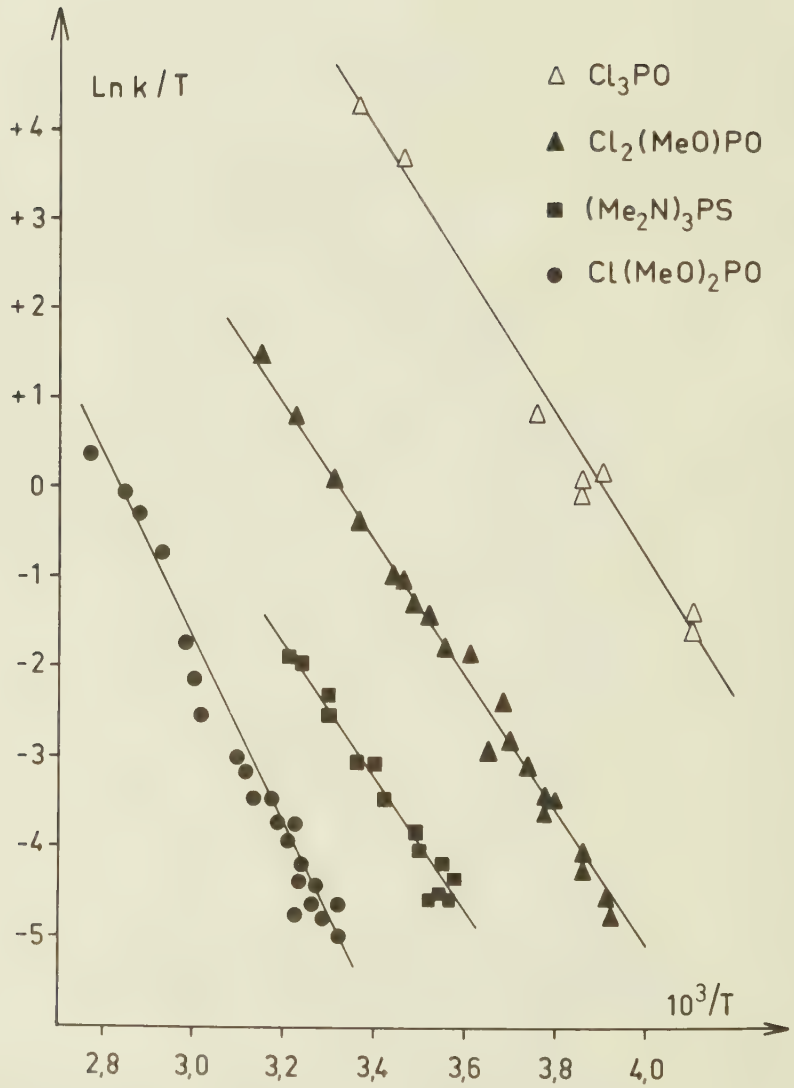


Figure 6-10 : Détermination des enthalpies et entropies d'activation pour les réactions d'échange de ligands phosphorylés de $NbCl_5 \cdot L$.

6.2.2 Réactions d'échange de fluors.

Le spectre ^{19}F-RMN d'un mélange 1:1 de TaF_5 et $(MeO)_3PO$ dans le chlorure de méthylène à - 100 °C, présente un doublet et un décuplet caractéristiques d'un système AM_4X avec J(M, X) = 0. Ceci suggère la présence en solution d'un complexe octaédrique $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$. Le fluor axial, que nous désignerons par F^1, est couplé aux quatre fluors équatoriaux (désignés par F^2) avec $^2J(F^1, F^2) = 25 \pm 2$ Hz, et au phosphore du triméthylphosphate avec $^3J(F^1, P) =$ 7,2 ± 0,3 Hz. Par adjonction d'un excès de ligand ou par élévation de la température, aucun nouveau pic n'apparaît; par contre, les multiplets s'élargissent par échange de fluors.

Théoriquement, deux cas limites d'échange de fluors sont possibles. Considérons un premier processus qui ne fait intervenir que le site axial et les sites équatoriaux; dans ce processus, appelé intramoléculaire, le temps de résidence dans le site axial $\tau_F 1$ est le quart du temps de résidence dans le site équatorial $\tau_F 2$. Un second processus d'échange est envisageable dans lequel un troisième site participe à l'échange; nous parlerons alors d'échange intermoléculaire dans lequel les temps de résidence dans les sites axial et équatoriaux peuvent être égaux. Trois réactions suggérées par S. BROWNSTEIN [74.3], font intervenir comme troisième site le TaF_5 libre en solution :

$$TaF_5 \cdot L \rightleftharpoons L + TaF_5 \qquad (6\text{-}6)$$

$$TaF_5 \cdot L + TaF_5^* \rightleftharpoons TaF_5^* \cdot L + TaF_5 \qquad (6\text{-}7)$$

$$TaF_5 \cdot L + TaF_5 \rightleftharpoons TaF_4^+ \cdot L + TaF_6^- \qquad (6\text{-}8)$$

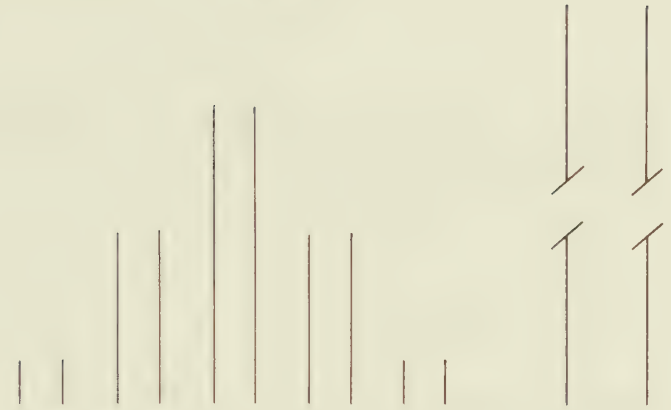
Si la concentration en espèces ioniques dans l'équilibre (6-8) est faible, les temps de résidence dans les sites axial et équatoriaux de $TaF_5 \cdot L$ seront équivalents à ceux d'un processus intramoléculaire.

Notre étude cinétique a porté sur des solutions où le ligand est toujours en excès par rapport au complexe. La figure 6-12 représente la variation en fonction de la température du spectre ^{19}F-RMN d'une solution 0,03 *m* en TaF_5 et 0,06 *m* en $(MeO)_3PO$ dans CH_2Cl_2 et les spectres simulés pour un processus intramoléculaire. Les spectres théoriques pour un processus intermoléculaire ont été également simulés, mais ne peuvent être corrélés avec les spectres expérimentaux.

6.2.2.1 Calcul des spectres théoriques.

Les spectres théoriques ont été calculés par le programme EXCHNG [75.1] reposant sur la théorie des matrices de probabilité de KUBO-SACK (cf. page 26). La matrice des probabilités de transition est établie à partir des règles détaillées de C. S. JOHNSON et C. G. MORELAND [73.2].

Pour simuler les réactions d'échange, les multiplets RMN sont décomposés en plusieurs sites (figure 6-11). Ainsi, l'échange de type intramoléculaire des fluors de l'adduit $TaF_5 \cdot L$ (L = ligand phosphorylé) est décrit par 12 sites. Les sites 1 à 10 forment le décuplet, les sites 11 et 12 le doublet; π_{ij} est la probabilité d'effectuer un transfert du site i au site j; p_i est la population fractionnaire du site i.



i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
p_i (x 160)	1	1	4	4	6	6	4	4	1	1	64	64

Figure 6-11 : Schéma des sites utilisés pour la simulation de l'échange intramoléculaire de fluors dans l'adduit $TaF_5 \cdot L$.

La matrice Π des probabilités d'échange est une matrice d'ordre 12. Les éléments non-diagonaux ($i \neq j$) de cette matrice sont obtenus par la formule (6-9) où R_α est la probabilité d'atteindre la configuration α lorsqu'il y a un échange et F_{ij}^{α} est la fraction des spins de type i qui deviennent de type j dans la nouvelle configuration.

$$\pi_{ij} = \sum_{\alpha} R_\alpha F_{ij}^{\alpha} \qquad (6\text{-}9)$$

L'échange intramoléculaire ne conduit qu'à une seule configuration. Il n'y a pas de transition entre les composantes du décuplet ni entre les composantes du doublet d'où :

$$\pi_{ij} = 0 \qquad \begin{matrix} i = 1,10 & \text{et} & j = 1,10 \\ i = 11,12 & \text{et} & j = 11,12 \end{matrix}$$

Les transferts entre chacune des composantes du décuplet et les deux composantes du doublet sont possibles ainsi :

$$\pi_{ij} = 1/2 \qquad i = 1,10 \quad \text{et} \quad j = 11,12$$

$$\pi_{ji} = \frac{p_i}{p_j} \cdot \pi_{ij}$$

Les éléments diagonaux de la matrice Π sont obtenus par la formule (6-10) où F^{α}_{ii} est la fraction des spins de type i qui change de type dans la nouvelle configuration.

$$-\pi_{ii} = \sum_{\alpha} R_{\alpha} F^{\alpha}_{ii} \qquad (6\text{-}10)$$

Pour chaque réaction d'échange un fluor axial F^1 est transféré, alors que seulement un quart des fluors équatoriaux F^2 le sont. Ainsi :

$$\pi_{ii} = -1 \qquad i = 1,10$$

$$\pi_{ii} = -1/4 \qquad i = 11,12$$

Nous avons vérifié que les conditions de l'état stationnaire, équations (6-11) et (6-12), étaient respectées :

$$\pi_{ii} + \sum_{j \neq i} \pi_{ij} = 0 \qquad (6\text{-}11)$$

$$p_i \pi_{ii} + \sum_{j \neq i} p_j \pi_{ji} = 0 \qquad (6\text{-}12)$$

La matrice utilisée pour le calcul des spectres théoriques est reportée dans le tableau 6-2; la constante de vitesse introduite est égale à $1/\tau_F 1$.

Tableau 6-2 : Matrice des probabilités de transition pour l'échange de type intramoléculaire des fluors axial F^1 et équatoriaux F^2 des adduits $TaF_5 \cdot L$ (L = ligand phosphorylé)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/2	1/2
2	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	1/2	1/2
3	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	1/2	1/2
4	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	1/2	1/2
5	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	1/2	1/2
6	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	1/2	1/2
7	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	1/2	1/2
8	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	1/2	1/2
9	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	1/2	1/2
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1/2	1/2
11	1/128	1/128	1/32	1/32	3/64	3/64	1/32	1/32	1/128	1/128	-1/4	0
12	1/128	1/128	1/32	1/32	3/64	3/64	1/32	1/32	1/128	1/128	0	-1/4

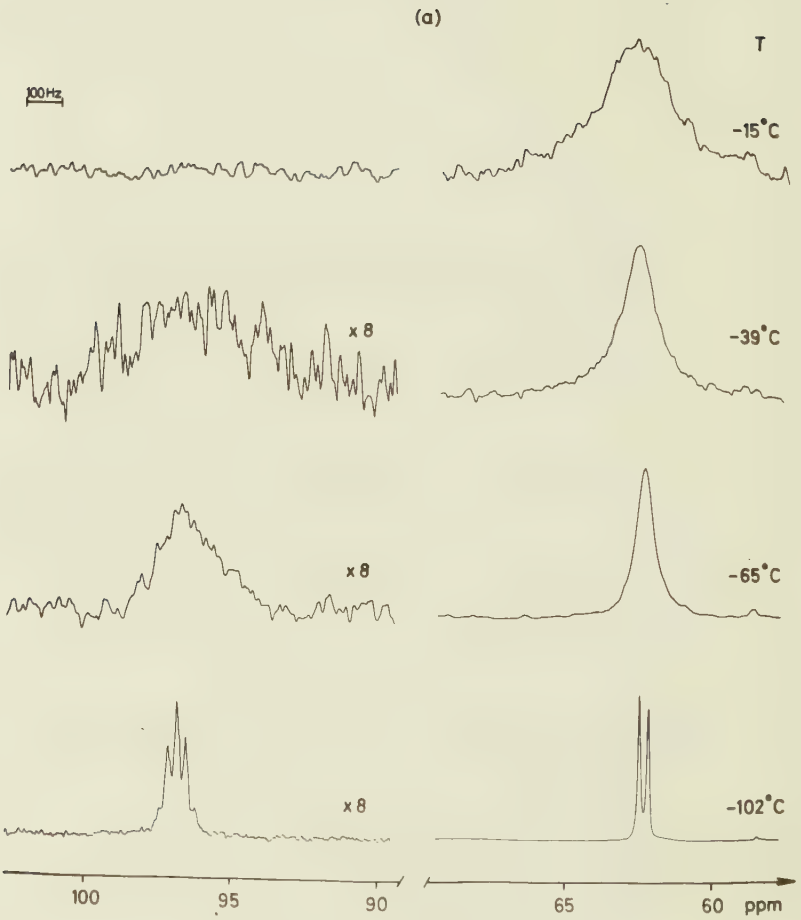


Figure 6-12 : (a) Spectres ^{19}F-RMN (84,67 MHz) obtenus pour l'échange des fluors axial F^1 et équatoriaux F^2 dans une solution 0,03 *m* en TaF_5 et 0,06 *m* en $(MeO)_3PO$ dans CH_2Cl_2.

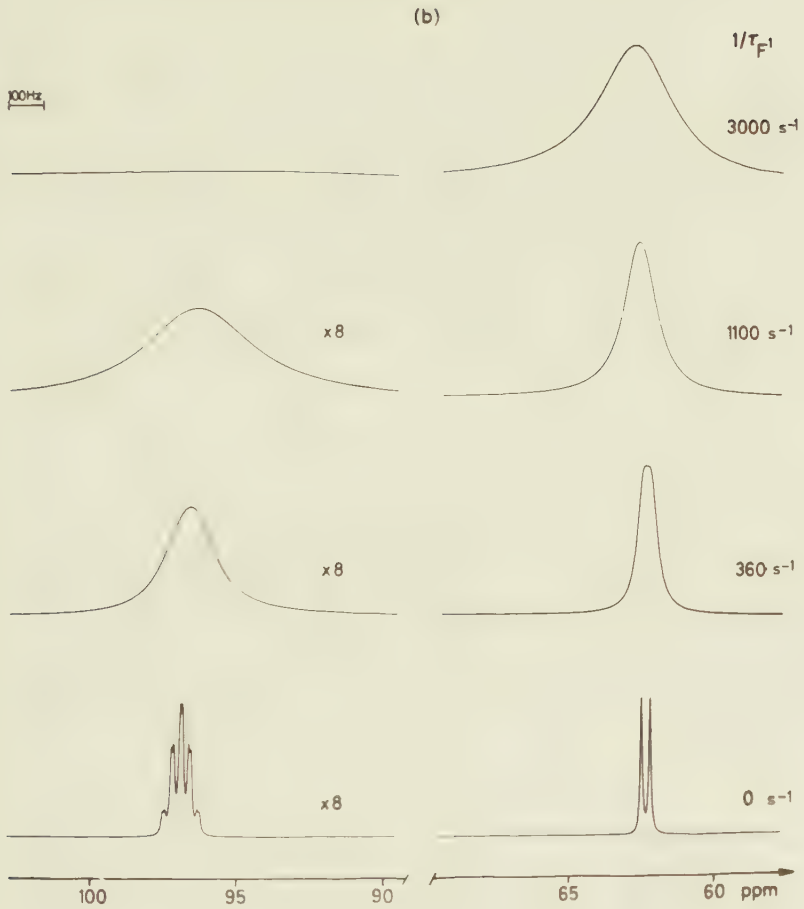


Figure 6-12 : (b) Spectres théoriques calculés par le programme EXCHNG pour l'échange de fluors présenté ci-contre.

6.2.2.2 Loi cinétique et énergies d'activation des réactions d'échange intramoléculaire de fluors.

L'adjonction d'un excès de ligand dans les solutions de complexes $TaF_5 \cdot L$ provoque, en ^{19}F-RMN, un élargissement des multiplets par échange de fluors. Cet échange dépend donc de la concentration du ligand libre en solution. Nous avons reporté, dans la figure 6-13, la variation de $1/\tau_F 1$ (fréquence d'échange intramoléculaire des fluors) en fonction de la concentration en ligand non coordonné. Bien que le nombre de mesures soit restreint, nous observons une loi cinétique de second ordre :

$$1/\tau_F 1 = -d[MF_5 \cdot L]/([MF_5 \cdot L]dt) = k_F \cdot [L]$$

Les variations des vitesses d'échange de fluors en fonction de la température ont pu être mesurées dans un très grand domaine de température (- 100 à + 32 °C), car les différences de déplacement chimique sont considérables en ^{19}F-RMN. La figure 6-14 représente le graphe d'Arrhénius pour les réactions d'échange de fluors des adduits $TaF_5 \cdot (Me_2N)(MeO)_2PO$ et $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$.

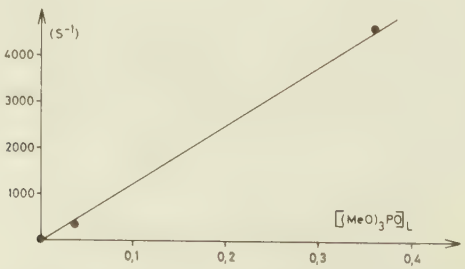


Figure 6-13 : $1/\tau_F 1$ (programme EXCHNG), en fonction de la concentration en ligand libre pour l'échange de fluors $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$ dans CH_2Cl_2 à -65 °C.

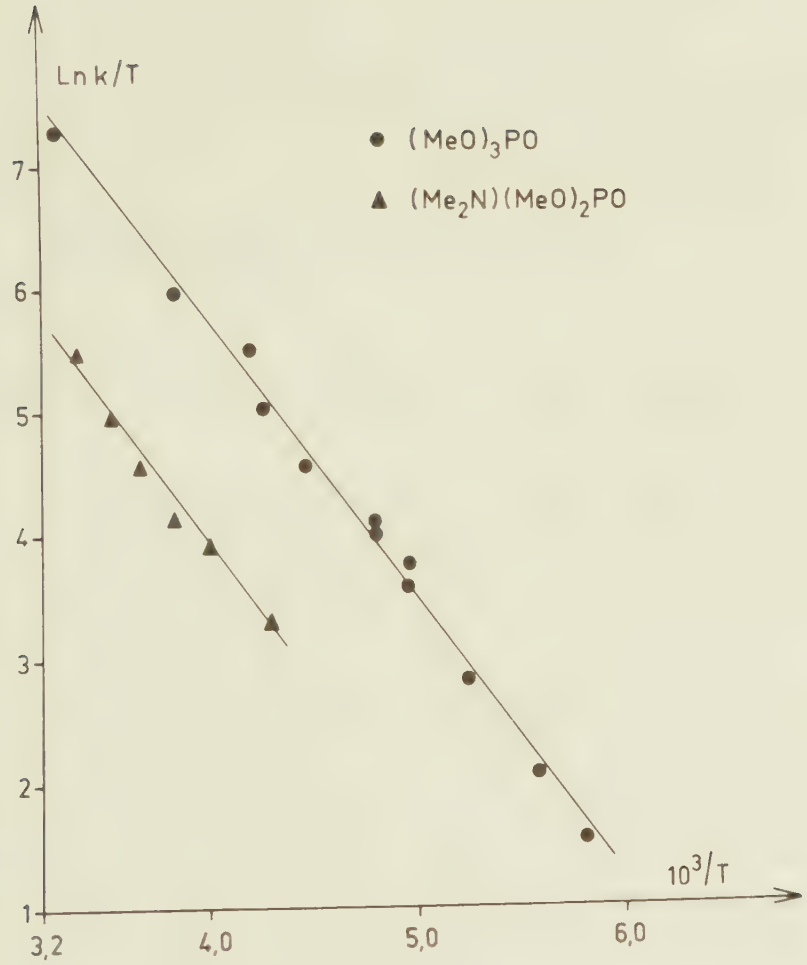


Figure 6-14 : Détermination des enthalpies et entropies d'activation pour les réactions d'échange de fluors dans $TaF_5 \cdot L$.

6.3 Discussion.

Pour l'interprétation des mécanismes d'échange de ligands, nous avons utilisé la classification des mécanismes de substitution de C. H. LANGFORD et H. B. GRAY [65.2]. Il nous paraît important de rappeler ici les différents types de mécanismes.

Tout d'abord, on introduit le concept de mécanisme stoechiométrique, ce qui conduit à trois voies réactionnelles possibles :

- processus dissociatif D : le ligand quitte le complexe dans la première étape avec formation d'un intermédiaire de coordinance inférieure,
- processus associatif A : le ligand se fixe sur le complexe dans la première étape avec formation d'un intermédiaire de coordinance supérieure,
- processus concerté I : l'adjonction et le départ de ligand sont synchrones; il n'y a pas d'intermédiaire.

Le second concept introduit est celui de mécanisme intime qui est relié au mode d'activation de la réaction de substitution de ligand. On distingue les réactions dans lesquelles l'énergie d'activation dépend du groupe entrant de celles dans lesquelles l'énergie d'activation dépend avant tout du groupe sortant. On parlera alors de mode d'activation associatif et dissociatif respectivement. Les mécanismes intimes correspondants seront désignés par a et d. Il est clair que les mécanismes A et D ont nécessairement des modes d'activation a et d respectivement. En ce qui concerne les mécanismes concertés I, l'étude de l'influence du ligand entrant permet de différencier un mécanisme de type I_a ou I_d.

La figure 6-15 représente les diagrammes de coordonnée de réaction pour les différentes réactions d'échange de ligands. On remarque que pour un processus dissociatif D, le groupe entrant n'interagit pas directement avec le centre réactionnel dans l'état de transition, alors que pour le processus associatif A, une liaison est formée entre ligand entrant et centre réactionnel. Lorsqu'on n'observe pas d'intermédiaire, le mécanisme est concerté I_a ou I_d.

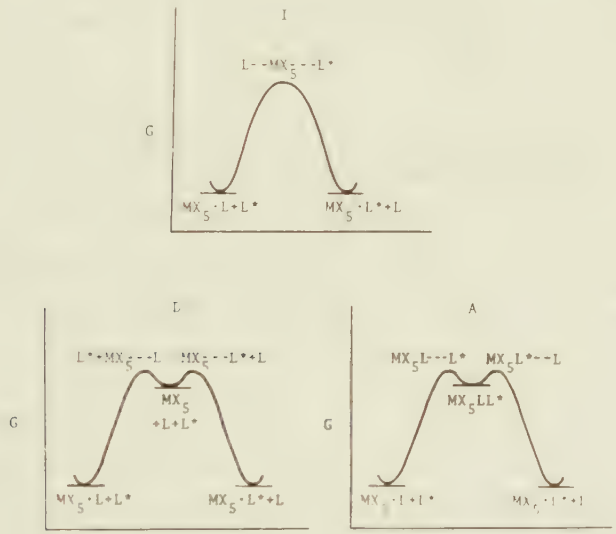


Figure 6-15 : Diagrammes de coordonnée de réaction pour les réactions d'échange de ligands: $MX_5 \cdot L + L^* \rightleftharpoons MX_5L^* + L$.

Ces quelques notions précisées, nous présentons dans le tableau 6-1 les résultats cinétiques obtenus pour les adduits phosphorylés de $MX_5 \cdot L$ (M=Nb, Ta; X=F, Cl). Ces résultats

Tableau 6-1 : Réaction d'échange $MX_5 \cdot L + L^* \rightleftharpoons MX_5 \cdot L^* + L$.
Récapitulation des lois cinétiques, des enthalpies d'activation (kcal/mole), des entropies d'activation (cal/K mole) et des enthalpies libres d'activation (kcal/mole) à 0 °C. ΔT (°C) est l'intervalle de température dans lequel les mesures ont été faites.

	L	Ordre	ΔH^*	ΔS^*	$\Delta G^*(0^oC)$	ΔT	Solvant
NbF_5	$(Me_2N)_3PO$	-	8 ± 1	-15 ± 5	12,2 ± 0,3	- 57+32	CH_2Cl_2
	$(MeO)_3PO$	2^e	4,1 ± 0,6	-20 ± 3	9,7 ± 0,2	-108-38	CH_2Cl_2
TaF_5	$(Me_2N)_2(MeO)PO$	-	5,7 ± 0,6	-22 ± 2	11,81± 0,06	- 70+32	CH_2Cl_2
	$(Me_2N)(MeO)_2PO$	2^e	4,3 ± 0,4	-24 ± 2	11,0 ± 0,1	-100 0	CH_2Cl_2
	$F^1 \leftrightarrow F^2$ a)	-	4,4 ± 1	-22 ± 4	10,3 ± 0,1	- 40+23	
	$(MeO)_3PO$	2^e	4,3 ± 0,4	-20 ± 1	9,7 ± 0,1	-100+30	CH_2Cl_2
	$F^1 \leftrightarrow F^2$ a)	2^e	4,4 ± 0,3	-18 ± 1	9,4 ± 0,1	-102+32	
$NbCl_5$	$(MeO)_3PO$	1^{er}	-	-	-	-	$Cl_2CHCHCl_2$
	$Cl(MeO)_2PO$	1^{er}	20 ± 1	11 ± 4	17,5 ± 0,2	+ 28+85	$CHCl_3$
	$Cl_2(MeO)PO$	1^{er}	15,3± 0,1	4 ± 2	14,23± 0,03	- 19+43	$CHCl_3$
	Cl_3PO	-	16 ± 1,5	14 ± 6	11,8 ± 0,1	- 30+23	$CHCl_3$
	$(Me_2N)_3PS$	1^{er}	14 ± 2	- 6 ± 5	15,6 ± 0,1	+ 5+40	CH_2Cl_2

a) Energies d'activation pour les réactions d'échange des fluors axial F^1 et équatoriaux F^2 de $TaF_5 \cdot L$.

montrent que, pour les réactions d'échange de ligands phosphorylés dans les adduits du chlorure de niobium (V), la loi cinétique est de premier ordre. De plus, les entropies d'activation sont nettement positives (15 à 20 kcal/mole). Ceci suggère un mécanisme de substitution dissociatif D décrit par les équations :

$$NbCl_5 \cdot L \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NbCl_5 + L$$

$$NbCl_5 + L^* \underset{k_1}{\overset{k_{-1}}{\rightleftharpoons}} NbCl_5 \cdot L^*$$

Un des aspects intéressants de ce mécanisme est la corrélation existant entre la vitesse de remplacement du ligand et la stabilité thermodynamique de la liaison métal-ligand. LANGFORD [63.5][65.2] a exprimé cette corrélation sous forme d'une relation linéaire de pente 1 entre l'enthalpie libre de formation d'un adduit ΔG^o et l'enthalpie libre d'activation ΔG^* de sa réaction de substitution. En effet, à une augmentation de ΔG^o correspond une diminution égale de ΔG^*, pour autant que la différence d'énergie entre l'intermédiaire pentacoordonné et l'état de transition ne varie pas en fonction de la nature du ligand. Un tel diagramme, pour les réactions d'échange dissociatives des adduits de $NbCl_5$, est représenté à la figure 6-16. Nous y avons également rassemblé les valeurs expérimentales de BUNZLI [72.3] pour les nitriles, GOOD [75.2] pour Me_2O et TURIN [74.4] pour MeSCN. En toute rigueur, ΔG^* et ΔG^o auraient dû être déterminés à la même température. On constate néanmoins que la relation est linéaire de pente 0,7 même pour différents types de ligands.

Il n'a pas été possible de placer les résultats de tous les

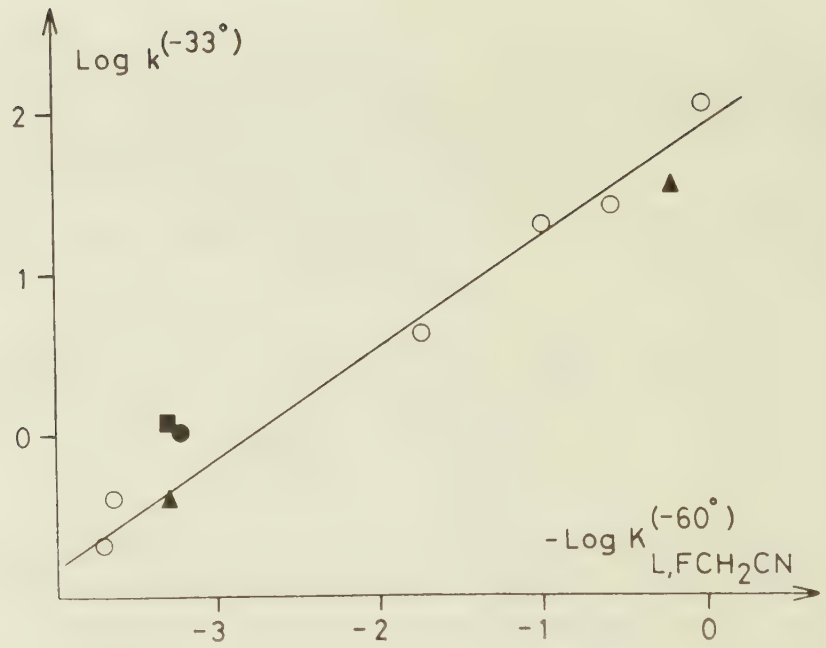


Figure 6-16 : Corrélation entre Log k et $-\text{Log } K_{L,\ FCH_2CN}$ pour les adduits de $NbCl_5$ avec des nitriles (o), Me_2O (●), MeSCN (■) et les phosphorylés $POCl_3$ et $Cl_2(MeO)PO$ (▲).

ligands phosphorylés, car pour certains d'entre eux, les vitesses d'échange à -33 °C ne sont plus significatives. Pour l'adduit $NbCl_5 \cdot Cl(MeO)_2PO$, par exemple, l'extrapolation de la droite d'activation indique une vitesse de $0,3 \cdot 10^{-3} s^{-1}$, ce qui correspond à un échange dissociatif de ligand toutes les 55 minutes ! Dans un premier temps, nous avions envisagé une corrélation entre la stabilité de l'adduit et le mécanisme d'échange. Cependant, nous avons pu montrer que même pour des adduits très stables tels que $NbCl_5 \cdot (MeO)_3PO$, la cinétique est de premier ordre, alors que GOOD observe une réaction de

second ordre pour des adduits moins stables, $NbCl_5 \cdot Me_2S$ par exemple [1]. Pour l'adduit le plus stable $NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PO$ on s'attend dans l'hypothèse d'un mécanisme dissociatif, à une réactivité encore plus faible que celle observée pour tous les autres ligands phosphorylés. Effectivement cet adduit est inerte à 120 °C en ^{1}H-RMN; au-dessus il se décompose. On conclut également à un mécanisme dissociatif (D) pour l'adduit $NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PS$; les atomes donneurs O et S ont donc un comportement similaire dans les ligands phosphorylés et thiophosphorylés, contrairement à ces mêmes atomes dans les éthers et les thioéthers. GOOD observe en effet un passage d'un mécanisme dissociatif pour $NbCl_5 \cdot Me_2O$ à un mécanisme associatif pour $NbCl_5 \cdot Me_2S$. Le type de mécanisme n'est donc pas fonction de la stabilité de l'adduit, mais dépend surtout des orbitales donneuses du ligand.

L'étude par ^{1}H-RMN des réactions d'échange de ligands phosphorylés dans les adduits des fluorures de niobium(V) et de tantale(V) met en évidence une loi cinétique de second ordre. Cette loi cinétique permet d'exclure d'emblée un mécanisme dissociatif D. Avant de proposer un mécanisme pour ces réactions d'échange, nous examinerons les arguments qui ont permis à GOOD [75.2] d'assigner un mécanisme associatif A ou concerté I_a pour les réactions d'échange des adduits $MX_5 \cdot R_2Y$ (M=Nb, Ta; X=Cl, Br) avec certains dialkylchalcogènes (Y=S, Se, Te) :

$$MX_5 \cdot L + L^* \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \{MX_5 \cdot L \cdot L^*\} \underset{k_2}{\overset{k_{-2}}{\rightleftharpoons}} MX_5 \cdot L^* + L$$

intermédiaire (A)
ou état de transition (I_a)

---

1) Log $K^{NbCl_5}_{(MeO)_3PO/Me_2S}$ à -60 °C > 3

L'assignement de GOOD est basé sur la loi cinétique, les énergies d'activation, la charge sur le métal, la force nucléophile du ligand entrant, les effets stériques. Il observe une loi cinétique de second ordre, de premier ordre en complexe et de premier ordre en ligand non coordonné, et conclut à la formation d'un intermédiaire (A) ou d'un état de transition (I) de coordinance plus élevée. Un intermédiaire ou un état de transition heptacoordonné implique une diminution du degré de liberté du système donc une entropie d'activation ΔS^* négative, ce qui a été effectivement mesuré ($\Delta S^* = -17$ à -25 cal/K mole). De plus, si le mode d'activation est associatif, l'étape déterminante de la réaction est l'attaque nucléophile. Par conséquent, la vitesse de substitution augmentera avec la charge sur le métal et avec la nucléophilicité du ligand entrant. Expérimentalement la vitesse de réaction augmente lorsqu'on passe d'un pentabromure à un pentachlorure puisque le bromure cède plus facilement ses électrons au métal que le chlorure. La vitesse augmente également selon l'ordre des pouvoirs donneurs croissant de ces ligands vis à vis des chlorures et bromures de tantale (V) soit : $Me_2S < Me_2Se < Me_2Te$. Toutefois, pour ces réactions, il convient d'être prudent dans l'interprétation des conséquences de la nucléophilicité du ligand entrant sur la vitesse de réaction d'échange; en effet, le substrat n'est jamais le même pour les réactions d'échange. Cependant, on peut admettre qu'à l'état de transition, correspondant à un mode d'activation associatif, la formation de la nouvelle liaison joue un rôle plus important que la rupture de l'ancienne. Dans ces conditions, les vitesses de réaction d'échange sont sensibles à la force nucléophile du ligand entrant seulement. GOOD a également montré que dans ces systèmes, l'encombrement stérique provoquait un ralentissement des réactions d'échange. Reprenons maintenant l'examen des réactions d'échange de

ligands phosphorylés dans les adduits $TaF_5 \cdot L$ et $NbF_5 \cdot L$. On constate que la vitesse de réaction diminue en passant de $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$ à $TaF_5 \cdot (Me_2N)_2(MeO)PO$, soit avec l'augmentation de la nucléophilicité des ligands [1]. Ceci n'est pas compatible avec un mode d'activation associatif a, où la formation de la liaison prédomine sur la rupture de la liaison. Les faibles différences d'encombrement stérique entre $(MeO)_3PO$ et $(Me_2N)_2(MeO)PO$ ne suffisent pas non plus à expliquer cette diminution de vitesse de substitution. Nous devons donc admettre que la rupture de liaison prédomine sur la formation de liaison dans l'état de transition heptacoordonné, ce qui correspond à la définition d'un mode d'activation dissociatif d. Cette constatation nous conduit à proposer un mécanisme I_d. L'échange concerté dissociatif fait intervenir la formation préalable d'un complexe de sphère externe, suivie de l'échange de ligands entre les sphères interne et externe. Ce mécanisme est représenté par les équations :

$$MX_5 \cdot L + L^* \overset{K}{\rightleftharpoons} \{MX_5 \cdot L \cdot L^*\}$$

$$\{MX_5 \cdot L \cdot L^*\} \overset{k}{\rightleftharpoons} \{MX_5 \cdot L^* \cdot L\}$$

Pour une réaction d'échange I_d, la formation du complexe de sphère externe est plus rapide que l'échange de ligands. D'où l'expression de la loi de vitesse pour l'échange de ligands :

$$-d[MX_5 \cdot L]/dt = k[\{MX_5 \cdot L \cdot L^*\}] = k \cdot K[MX_5 \cdot L][L] = k_L[MX_5 \cdot L][L]$$

---

1) Cf. discussion du pouvoir donneur du groupe phosphoryle en fonction de la nature des substituants (p. 52); cf. également échelle des stabilités des adduits $NbCl_5 \cdot R_3PO$ (p. 53).

Expérimentalement, nous observons une loi cinétique de second ordre qui reste valable pour les concentrations élevées de ligand libre (figure 6-1 à 6-3). Le fait que ces dernières ne provoquent pas l'apparition d'un plateau indique que le complexe de sphère externe est peu stable. D'autre part, l'entropie d'activation ΔS^* fortement négative confirme l'existence d'un état de transition avec participation des ligands entrant et sortant.

Parallèlement à l'échange de ligand observé en ^{1}H-RMN, il est possible de suivre en ^{19}F-RMN l'échange intramoléculaire entre les fluors axial et équatoriaux. Pour ces deux réactions d'échange, les lois cinétiques sont de premier ordre en complexe et de premier ordre en ligand libre, et les paramètres d'activation ΔH^* et ΔS^* sont pratiquement les mêmes (tableau 6-1). Les mécanismes de ces deux réactions doivent donc être étroitement liés. Dans le tableau 6-2, nous comparons les constantes de vitesse d'échange de ligands k_L et celles d'échange de fluors k_F.

Tableau 6-2 : Comparaison de constantes de vitesse d'échange de ligands k_L ($m^{-1}s^{-1}$) avec celles des échanges de fluors k_F ($m^{-1}s^{-1}$) pour les réactions d'échange des adduits $TaF_5 \cdot L$ à -20 °C dans CH_2Cl_2.

L	$k_L \cdot 10^{-3}$	$k_F \cdot 10^{-3}$	k_F/k_L
$(Me_2N)_2(MeO)PO$	0,82 ± 0,09	4 ± 1	5 ± 2
$(Me_2N)(MeO)_2PO$	4,7 ± 0,9	15 ± 3	3 ± 1
$(MeO)_3PO$	43 ± 6	89 ± 11	2,1 ± 0,5

Imaginons quel devrait être le rapport k_F/k_L pour un mécanisme d'échange de ligands de type associatif A. Selon ce mécanisme, il se forme un intermédiaire heptacoordonné auquel nous donnerons arbitrairement une géométrie de bipyramide pentagonale avec les deux ligands en position axiale. L'intermédiaire une fois formé a une probabilité égale de réagir dans le sens de la formation du produit de substitution ou de retourner à l'état initial [1]. Quel que soit le sens de la réaction de l'intermédiaire, la probabilité pour le fluor initialement axial de retourner dans sa position originale n'est que de 1/5; la probabilité d'échange des fluors est donc de 0,80. Selon l'hypothèse d'un mécanisme d'échange A, le rapport k_F/k_L devrait donc être de l'ordre de 1,6 [2]. Expérimentalement, nous constatons que ce rapport est compris entre 2 et 5 et qu'il augmente avec la nucléophilicité du ligand. On peut tenter d'expliquer ce comportement par le mécanisme I_d proposé précédemment. Le ligand entrant, présent dans le complexe de sphère externe, permet d'abaisser l'énergie d'activation pour la réaction d'échange des fluors. Dans ce complexe, le ligand L (sphère interne) est fortement lié et le ligand L* (sphère externe) est plus faiblement lié. Le mode d'activation proposé étant dissociatif, la rupture de la liaison nécessaire à l'échange de ligands sera rendue relativement plus difficile avec le pouvoir donneur croissant du ligand que la réaction d'échange de fluors. Ce qui permettrait d'expliquer la croissance du rapport k_F/k_L.

---

1) Rappelons que le diagramme de coordonnée de réaction est symétrique pour les réactions d'échange (cf. p. 95).

2) Quelle que soit la structure de l'intermédiaire, ce rapport doit toujours être inférieur à 2.

Nos résultats, ainsi que ceux de BUNZLI [72.3] et GOOD [75.2] permettent de se faire une bonne idée du comportement cinétique des adduits des halogénures de Nb(V) et Ta(V) dans les réactions d'échange de ligands. Il nous paraît intéressant de discuter cesrésultats sous la forme d'un diagramme où le pouvoir donneur du ligand est reporté en abscisse et l'enthalpie libre d'activation en ordonnée ΔG* (figure 6-17).

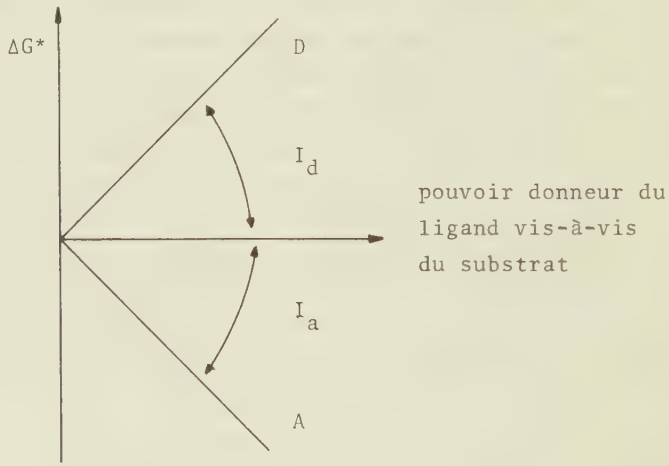


Figure 6-17 : Corrélation entre l'enthalpie libre d'activation ΔG* de la réaction d'échange $MX_5 \cdot L + L^* \rightleftarrows MX_5 \cdot L^* + L$ et le pouvoir donneur du ligand L vis-à-vis du substrat pour les différents mécanismes possibles.

Des mécanismes associatifs A ou I_a ont été mis en évidence par GOOD pour les adduits de $NbX_5 \cdot Me_2S$ et $TaX_5 \cdot Me_2Y$ (X=Cl, Br; Y=S, Se, Te), pour lesquels une diminution de ΔG* en fonction du pouvoir donneur du ligand a été observée. La présence d'intermédiaire n'a pas pu être décelée.
Un mécanisme I_d a été envisagé pour les réactions d'échange des adduits de NbF_5 et TaF_5 avec les ligands phosphorylés et

nous avons montré que ΔG^* augmente avec la nucléophilicité du ligand. Cette même tendance a été observée pour les mécanismes dissociatifs des adduits des chlorures et bromures de niobium(V) et de tantale(V) avec des nitriles, Me_2O et des ligands phosphorylés. Pour les adduits du chlorure de niobium, ΔG^* a été reporté en fonction de ΔG^o (enthalpie libre de formation de l'adduit) ce qui conduit à une relation linéaire de pente 0,7.

En conclusion, nous constatons que les adduits analogues des halogénures de niobium et de tantale ont des comportements cinétiques très proches. Le mécanisme d'échange dépend avant tout de la nature du ligand et de l'halogénure. Les nitriles, les éthers et certains ligands phosphorylés favorisent plutôt un mécanisme dissociatif alors que les sulfures, les séléniures et les tellurures favorisent un mécanisme associatif. Les tendances à échanger selon un mécanisme associatif évoluent selon la séquence : $MF_5 > MCl_5 > MBr_5$. L'ensemble des réactions d'échange de ces adduits recouvre la gamme des mécanismes de LANGFORD et GRAY. Il n'y a pas de rupture entre les différents processus d'échange, mais un passage progressif des mécanismes typiquement D (avec une loi cinétique de premier ordre) aux mécanismes concertés I_d et I_a puis au mécanisme A (loi cinétique de second ordre). L'illustration de ce passage a été donnée dans la figure 6-17.

7 ETUDE CINETIQUE DE L'ADDUIT $SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$

Les adduits des halogénures d'étain(IV) du type $SnX_4 \cdot 2L$ à l'état solide ont déjà fait l'objet de nombreuses études. Dans une revue récente, GOMEL [74.8] a fait le point sur l'état actuel des connaissances que l'on a de ces systèmes : il constate plusieurs contradictions et lacunes dans les travaux déjà publiés. Il relève le trop petit nombre d'études effectuées en solution. ROLLIER [72.1] avait mis en évidence par ^{1}H-RMN la présence d'isomères cis et trans-$SnX_4 \cdot 2L$ dans les solutions de ces adduits dans $CHCl_3$ et RUZICKA [76.1] a entrepris une étude très complète, par spectroscopie IR, RAMAN et RMN de la structure de ces adduits à l'état solide et en solution. Ce dernier a également examiné les réactions d'échange de ligands et d'isomérisation cis-trans dans ces systèmes.

Pour les solutions où le ligand est en excès, l'adduit $SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$ est présent dans le $CHCl_3$ sous les formes cis et trans [76.1]. Nous avons mesuré les caractéristiques RMN de ces composés et avons entrepris une étude dynamique des réactions d'échange de ligands et d'isomérisation cis-trans dans ce système. Les déplacements chimiques et les constantes de couplage des adduits figurent dans le tableau 7-1.

La stoechiométrie de l'adduit a été vérifiée, deux ligands sont fixés sur l'halogénure métallique. Expérimentalement, le rapport global métal:ligand est 1:1,85 ± 0,2. La constante d'isomérisation cis-trans K_{iso} = [trans-$SnCl_4 \cdot 2L$]/[cis-$SnCl_4 \cdot 2$] déterminée à -60 et -36 °C, vaut 0,77 et 0,70 respectivement. Nous constatons que cette constante varie très peu en fonction de la température et les paramètres d'activation correspondants sont les suivants : ΔH_{iso} = -0,4 ± 0,2 kcal/mole et ΔS_{iso} = -2,5 ± 0,2 cal/Kmole.

Tableau 7-1 : Déplacements chimiques δ(ppm) en ^{1}H-RMN, différences de déplacements chimiques Δδ(ppm), constantes de couplage ^{3}J(H,P) Hz des adduits cis et trans-$SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$ dans $CHCl_3$ à -55 °C. $[Sn]_t$ = 0,05 *m* $[(MeO)_3PO]_t$ = 0,2 à 0,4 *m*.

	δ	Δδ a)	^{3}J(H,P)
cis-$SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$	4,06	0,23	11,70
trans-$SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$	4,10	0,27	11,67

a) Δδ = δ(ligand coordonné)-δ(ligand libre)

Par contre, elle varie avec la polarité du solvant : K_{iso} dans CH_2Cl_2 = 0,25 à -33 °C [76.1]. L'espèce cis, dont le moment dipolaire est plus élevé que celui de l'espèce trans, est favorisée dans le CH_2Cl_2 plus polaire.

L'étude dynamique réalisée pour le système $SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$ montre qu'à -60 °C, les échanges sont bloqués. On observe en ^{1}H-RMN la résonance de trois doublets : les espèces cis et trans, et $(MeO)_3PO$ non coordonné. En augmentant la température, les signaux des espèces libre et cis s'élargissent par échange de ligands. A +5 °C, le spectre ne présente plus que deux doublets qui correspondent à l'isomère trans d'une part et à la figure de coalescence entre isomère cis et ligand libre d'autre part. A cette température, les largeurs de ces deux signaux sont voisines des largeurs en abscence d'échange. Si on augmente encore la température, ces deux derniers doublets s'élargissent et finissent par coalescer en un seul doublet. Nous avons pu ainsi étudier séparément deux échanges bien distincts. A basse température, on observe un échange de ligands entre deux sites : le ligand coordonné sur l'isomère cis échange avec le ligand libre selon l'équation (7-1).

$$cis\text{-}SnCl_4\cdot 2L + L^* \underset{}{\overset{k_1^{cis}}{\rightleftharpoons}} cis\text{-}SnCl_4\cdot L^*L + L \qquad (7\text{-}1)$$

A température plus élevée, la coalescence du doublet de l'adduit trans avec les doublets de l'adduit cis et du ligand libre coalescés correspond, du point de vue RMN, à un échange entre deux sites strictement. En termes de cinétique, cette coalescence peut être due à deux réactions : soit un échange de ligands entre le site trans et le site ligand libre (équation (7-2)), soit une isomérisation cis-trans (équation (7-3)). On peut même supposer qu'à la limite, ces deux types de réactions contribuent simultanément à la coalescence des signaux RMN.

$$trans\text{-}SnCl_4\cdot 2L + L^* \underset{}{\overset{k_1^{trans}}{\rightleftharpoons}} trans\text{-}SnCl_4\cdot LL^* + L \qquad (7\text{-}2)$$

$$trans\text{-}SnCl_4\cdot 2L \underset{}{\overset{k_{iso}}{\rightleftharpoons}} cis\text{-}SnCl_4\cdot 2L \qquad (7\text{-}3)$$

Si on admet une réaction de premier ordre, pour les trois réactions (7-1) à (7-3), la durée de vie moyenne τ_{Ci} de l'adduit i (i = cis ou trans) est reliée aux équations cinétiques par relation (7-4).

$$1/\tau_{Ci} = -d[i\text{-}SnCl_4\cdot 2L]/([i\text{-}SnCl_4\cdot 2L]dt) = k_1 \qquad (7\text{-}4)$$

Pour les équations (7-1) et (7-2), la durée de vie moyenne de l'adduit i τ_{Ci} est reliée au temps de résidence du ligand dans le site complexé $1/\tau_{Ci}^r$ par la relation (7-6). En d'autres termes, la constante cinétique du mécanisme k_1 est le double de la constante cinétique de l'échange de sites RMN.

$$1/\tau_{Ci} = 2/\tau_{Ci}^r \qquad (7\text{-}6)$$

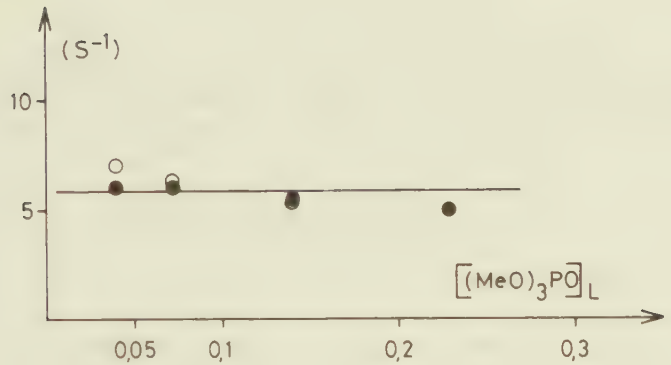


Figure 7-1 : $1/\tau_{Ccis}$ obtenu par le programme DNMR (●) et par le ligand libre (○) pour cis-$SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$ en fonction de la concentration en $(MeO)_3PO$ libre, dans $CHCl_3$ à -36 °C.
$[SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO]$= 0,05 *m*.

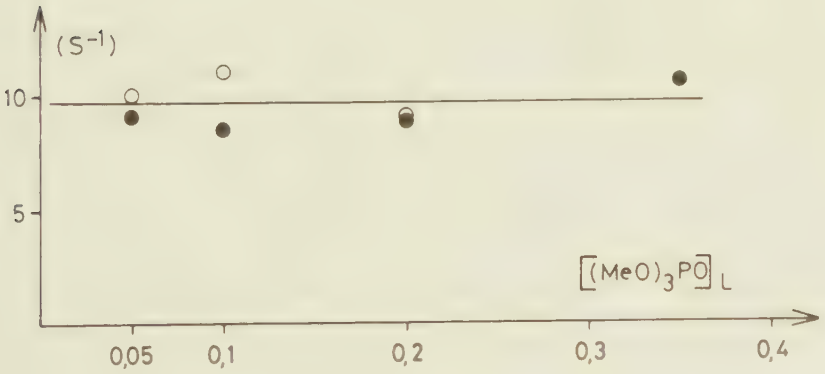


Figure 7-2 : $1/\tau_{Ctrans}$ obtenu par le programme EXCHNG (●) et par le signal coalescé isomère cis + ligand libre (○) pour trans-$SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$ en fonction de la concentration en $(MeO)_3PO$ libre, dans $CHCl_3$ à +34 °C.
$[SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO]$ = 0,05 *m*.

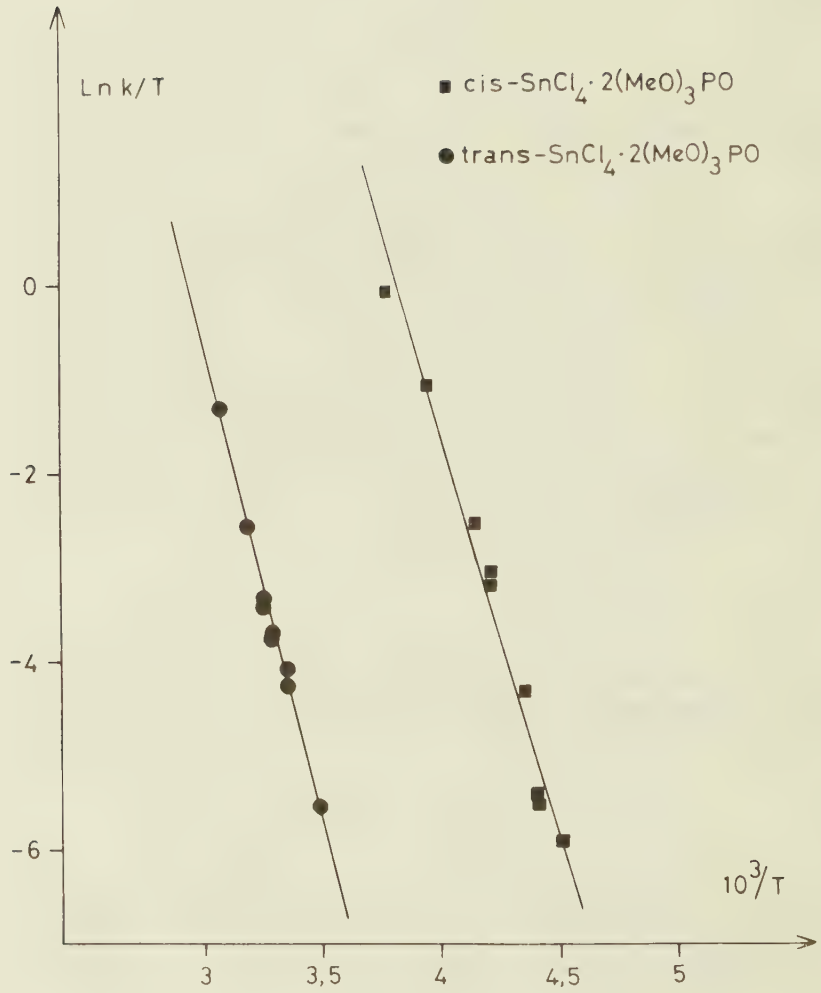


Figure 7-3 : Détermination des enthalpies et entropies d'activation pour les réactions d'échange de ligands phosphorylés de cis et trans-$SnCl_4$·2$(MeO)_3PO$.

Notons que $1/\tau_{Ci}$ peut également être obtenu à partir des autres sites participant à l'échange au moyen des formules (7-7) pour la réaction (7-1) et (7-8) pour la réaction (7-2) [1].

$$1/\tau_{Ccis} = (2/\tau_L)([L]/[Ccis]) \qquad (7\text{-}7)$$

$$1/\tau_{Ctrans} = (2/\tau_{L+Ccis})([L + Ccis]/[Ctrans]) \qquad (7\text{-}8)$$

Pour l'équation (7-3), la durée de vie moyenne de l'adduit τ_{Ci} est reliée au temps de résidence dans le site complexé par la relation (7-9). Pour le calcul de la constante

$$1/\tau_{Ci} = 1/\tau^{r}_{Ci} \qquad (7\text{-}9)$$

nous avons fait l'hypothèse que seule la réaction d'échange (7-2) avait lieu.

Tableau 7-2 : Lois cinétiques et énergies d'activation des réactions d'échange de ligands dans les adduits cis et trans-$SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$.

	ordre de réaction	ΔH^* kcal/mole	ΔS^* cal/K mole	ΔG^* kcal/mole à +10 °C
cis-$SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$	1er	17 ± 3	18 ± 10	11,9 ± 0,2
trans-$SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$	1er	20 ± 3	12 ± 9	16,6 ± 0,2

1) [Ci] = 2[i-$SnCl_4 \cdot 2L$] = concentration du ligand L sous forme de l'isomère i.

Les lois cinétiques de premier ordre (figures (7-1) et(7-2)) observées pour les deux réactions ainsi que les entropies d'activation ΔS^* (tableau 7-2 et figure 7-3) nettement positives montrent que les deux réactions suivent un mécanisme dissociatif D. La valeur positive de ΔS^* correspond à une augmentation du degré de liberté du système, compatible avec la présence d'un intermédiaire pentacoordonné. Les différentes géométries de cet intermédiaire sont représentées dans la figure 7-4.

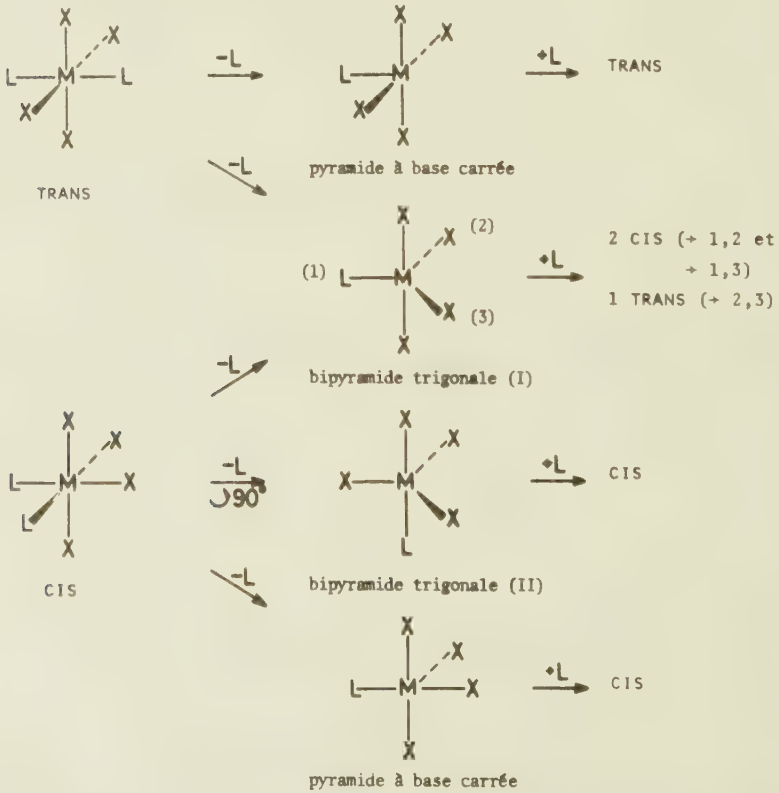


Figure 7-4 : Réactions d'échanges de ligands dissociatives pour les adduits cis et trans-$MX_4 \cdot 2L$.

Pour le mécanisme d'échange de l'adduit cis, on peut éliminer l'intermédiaire de forme bipyramidale (I) car cette géométrie conduit à une isomérisation cis-trans. L'intermédiaire de forme bipyramidale (II) nous paraît peu envisageable également car sa stabilité est très proche de la structure bipyramidale (I). Ainsi, la réaction d'échange de ligands de l'adduit cis est dissociative D; on peut la représenter par les équations (7-10).

$$cis\text{-}SnCl_4\cdot 2L \xrightleftharpoons{k_1^{cis}} cis\text{-}SnCl_4\cdot L + L \qquad (7\text{-}10)$$

$$cis\text{-}SnCl_4\cdot L + L^* \xrightleftharpoons{k_{-1}^{cis}} cis\text{-}SnCl_4\cdot LL^*$$

pyramide à base carrée

Pour le mécanisme d'échange de l'adduit trans, la première étape est également une dissociation D de l'adduit conduisant aux intermédiaires pentacoordonnés de la figure 7-4. Cette dissociation peut être suivie de deux types de réactions. Dans un cas, la structure pyramidale à base carrée implique une rétention de la configuration et dans le second cas, la structure bipyramidale trigonale (I) peut conduire à une isomérisation. Nous n'avons pas pu distinguer les réactions 7-2 et 7-3 par ^{1}H-RMN, ainsi il n'est pas possible par cette technique de déterminer la structure probable de l'intermédiaire pentacoordonné.

En comparant les enthalpies libres d'activation ΔG^* pour ces deux réactions, nous constatons qu'elles diffèrent de 4,7 kcal/mole. Nous avons vu que les enthalpies libres de formation des deux isomères sont sensiblement égales, puisque $\Delta G^*_{iso} = 0,5$ kcal/mole. Ainsi nous pouvons dire que les différences d'enthalpies libres d'activation proviennent de la différence d'énergie entre les états de transition des deux réactions. Qualitativement, ceci correspond à une labilisation par le chlorure du ligand en trans [76.1].

8 RESUME

Les adduits des halogénures de niobium(V) et de tantale(V) avec des ligands phosphorylés ont été étudiés par RMN de plusieurs noyaux du point de vue de leur structure, de leurs stabilités relatives et de leur comportement cinétique. Ces adduits sont monomères, neutres, ils correspondent à la formule $MX_5 \cdot L$ (M=Nb, Ta; X=F, Cl, Br; L=ligand phosphorylé); leur structure est octaédrique. La stabilité relative des adduits phosphorylés des pentachlorures et pentabromures de niobium(V) est contrôlée par les effets électroniques des substituants du groupe phosphoryle; elle croît dans l'ordre

$$Cl_3PO < Cl_2(MeO)PO < (Me_2N)_3PS < Cl_2(Me_2N)PO < Cl(MeO)_2PO \ll (MeS)_3PO$$

$$< (MeO)_3PO < Cl(Me_2N)_2PO < (MeO)_2(Me_2N)PO \ll (Me_2N)_3PO$$

Les douze espèces complexées de la série $TaF_{5-i}Cl_i \cdot (MeO)_3PO$ ont été préparées en solution dans le chlorure de méthylène et nous avons caractérisé les onze espèces contenant du fluor par spectroscopie ^{19}F-RMN. Les adduits mixtes sont légèrement défavorisés par rapport à une distribution statistique. Les adduits avec un fluor axial sont plus stables que leurs isomères avec un chlore axial; de plus, ceux qui ont des ligands similaires en trans sont plus stables que leurs isomères.

Les réactions d'échange de ligands $MX_5 \cdot L + L^* \rightleftharpoons MX_5 \cdot L^* + L$ pour les complexes octaédriques $MX_5 \cdot L$ procèdent selon un mécanisme dissociatif D (pour M=Nb, X=Cl, L=ligand phosphorylé) et selon un mécanisme concerté I_d (pour M=Ta, X=F, L=ligand phosphorylé). Les réactions dissociatives D ont une loi cinétique de premier ordre et l'entropie d'activation ΔS^* (environ 10 cal/K mole) est positive. Par contre, la loi cinétique des mécanismes I_d est de second ordre et ΔS^* est nettement négative

(environ -22 cal/K mole). Des études parallèles ^{1}H-RMN et ^{19}F-RMN ont permis de suivre les échanges de fluors dans ces systèmes; ces échanges, plus rapides que ceux des ligands phosphorylés, obéissent à une loi cinétique de second ordre compatible avec le mécanisme I_d proposé. Ces deux réactions sont ralenties lorsque le pouvoir donneur du ligand phosphorylé augmente.

L'adduit $SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$ est présent en solution dans $CHCl_3$ sous les formes cis et trans. L'étude des échanges de ligands dans ce système a montré que la réaction d'échange entre l'adduit cis et le ligand libre suit un mécanisme dissociatif D avec une loi cinétique de premier ordre et des enthalpies et entropies d'activation positives. L'adduit trans réagit également selon un mécanisme dissociatif D mais plus lentement; cette réaction correspond soit à un échange de ligands avec le ligand libre, soit à une isomérisation cis-trans ou aux deux simultanément.

9 BIBLIOGRAPHIE

[1869.1] Chevrier, Zeitsch. f. Chem. S413 (1869).

[03.1] A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 326, 129 (1903).

[11.1] P. Pistschimuka, J. Prakt. Chemie [2] 84, 746 (1911).

[39.1] G. Calingaert et H.A. Beaty, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2748 (1939).

[51.1] H.S. Gutowsky et C.J. Hoffman, J. Chem. Phys. 19, 1259 (1951).

[54.1] R.C. Fuson et W.S. Friedlander, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4989 (1954).

[54.2] P.W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan 9, 316 (1954).

[54.3] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 9, 888 (1954).

[55.1] P. Lester, Chem. Abstracts 49, 6300 g (1955).
P. Lester, U.S. 2, 678, 335, May 11 (1954).

[56.1] R.A. Mc Ivor, G.D. Mc Carthy, G. A. Grant Can. J. Chem. 34, 1819 (1956).

[57.1] B. Loev, J.T. Massengale, J. Org. Chem. 22, 1186 (1957).

[57.2] Zhur. obshchei Khim. 27, 3064 (1957).

[57.3] J.C. Bailar, J. Chem. Ed. 34, 334, 626 (1957).

[58.1] A.B. Burg, P.J. Slota, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1107 (1958).

[58.2] Chemical Abstract volume 52, 8039 i (1958).

[58.3] H.M.Mc Connell, J. Chem. Phys. 28, 430 (1958).

[58.4] R.A. Sack, Mol. Phys. 163 (1958).

[58.5] L.A. Niel'son, Zh. Neorg. Khim 2, 816 (1957).
B.A. Voitovich, IA. Sheka. Dopovidi Akad. Nauk Ukr. RSR 849 (1958).

[59.1] F. Fairbrother, A.H. Cowley et N. Scott, J. Less-Common Met. 1, 206 (1959).

[59.2] R. Gut, G. Schwarzenbach, Helv. 42, 2156 (1959).

[60.1] H. Schäfer et F. Kahlenberg, Z. Anorg. Allgem. Chem. 305, 327 (1960).

[61.1] B.A. Voitovich, A.S. Barabanova Russian J. Inorg. Chem. 6, 1073 (1961).

[63.1] H.J. Vetter, H. Nöth, Chem. Ber. 96, 1308 (1963).

[63.2] C.I. Branden, I. Lindquist, Acta. Chem. Scand. 17, 353 (1963).

[63.3] E.L. Wagner, J. Chem. Phys. 37, 751 (1963).

[63.4] E.L. Wagner, J. Amer. Chem. Soc. 85, 161 (1963).

[63.5] J.E. Leffler et E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, J. Wiley, New York (1963).

[63.6] R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).

[64.1] C.K. Jørgensen, Inorg. Chem. 3, 1201 (1964).

[65.1] D.B. Copley, F. Fairbrother et A. Thompson, J. Less-Common Metals 8, 256 (1965).

[65.2] C.H. Langford, Inorg. Chem. 4, 265 (1965); C.H. Langford et H.B. Gray, "Ligand Sibstitution Processes", Benjamin (1965).

[66.1] W. van der Veer et F. Jellinek, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 85, 842 (1966).

[66.2] D. Brown, J.F.Easey et J.G.H. de Preez, J. Chem. Soc. A 258 (1966).

[66.3] Emsley, Feeney et Sutcliffe "High Resolution NMR spectroscopy" Pergamon Press (Section 4.6) (1966).

[67.1] A.J. Kirby et S.G. Warren "The organic chemistry of phosphorous", Elsevier, Amsterdam (1967).

[67.2] J.H. Letcher et J.R. Van Wazer, Topics in Phosphorous Chemistry 5,75 (1967); J.R. Van Wazer et J.H. Letcher, ibid., 5, 169 (1967).

[67.3] T. Vladimiroff et E.R. Malinowski, J. Chem. Phys., 46, 830 (1967)

[68.1] G. Binsch, Mol. Phys. 15, 469 (1968).

[68.2] Gordon, R.G. and Mc Ginnis Rp, J. Chem. Phys. 49, 2455 (1968).

[68.3] K.A.R. Mitchell, Can. J. Chem. 46, 3499 (1968).

[68.4] M.A. Landau, V.V. Sheluchenko et S.S. Dubov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 182, 134 (1968).

[69.1] G. Binsch, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1304 (1969).

[69.2] R.C. Fay, Annuals New York Academiy of Sciences 159 (PT1), 152 (1969).

[70.1] O. Aboul Wafa, A. Lentz u. J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chemie 378, [3], 273 (1970).

[70.2] J.P. Carrard, thèse de doctorat ICMA, Université de Lausanne (1970).

[70.3] A. G. Lee, Organometal, Chem. Rev. A, 6, 139 (1970).

[70.4] P.A. Dean and D.F. Evans, J. Chem. Soc. (A), 2569 (1970).

[70.5] T.K. Davies and K.C. Moss, J. Chem. Soc. (A), 1054 (1970); J. Chem. Soc. (A), 1224 (1970).

[70.6] D. Brown, J. Hill et C.E.F. Rickard, J. Less-Common Metals 20, 57 (1970).

[71.1] A. Merbach, J.C. Bünzli, Helv. 54, 2543 (1971).

[71.2] Yu. A. Buslaev, V.D. Kopanev, V.P Tarasov, Chem. Com. 1175 (1971).

[71.3] J.C. Bünzli, Thèse de doctorat 135, EPF Lausanne (1971).

[71.4] A. Merbach, J.C. Bünzli, Helv. 54, 2536 (1971).

[71.5] Bibliothèque des programmes ICMA, J.C.Bünzli

[71.6] Yu. A. Buslaev, E.G. Il'In, S.V. Bainova, M.N. Krutkina Dokl. Akad. Nauk. SSSR 196, (2), 374 (1971).

[71.7] J.A.S. Howell, K.C. Moss, J. Chem. Soc. (A) 2481 (1971).

[71.8] D. Köttgen, H. Stoll, A. Lentz, R. Pantzer et J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. 385, 56 (1971).
V. Hornung, O. Aboul Wafa, A. Lentz et J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. 380, 137 (1971).

[72.1] Henri Rollier, Thèse de doctorat, Université Lausanne (1972).

[72.2] A. Merbach, J.C. Bünzli, Helv. 55, 580 (1972).

[72.3] A. Merbach, J.C. Bünzli, Helv. 55, 1903 (1972).

[72.4] A. Merbach, J.C. Bünzli, Helv. 55, 2867 (1972).
[72.5] I.H. Hillier and V.R. Saunders, J. Chem. Soc. Dalton, 21 (1972).
[72.6] R.J. Dorschner, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 2670 (1972).
[72.7] a) D.L. Keppert,"The Early Transition Metals", Academic Press, London (1972); b) S.J. Lippars, Progr. Inorg. Chem., 16, 1 (1972).
[73.1] Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University Program n° 410 (1973).
[73.2] C.S. Johnson et C.G. Moreland, J. Chem. Ed. 50, 7, 477 (1973).
[73.3] R.G. Kidd et H.G. Spinney, Inorg. Chem. 12, 1967 (1973).
[73.4] J.C. Bünzli, D.C. Frost et C.A. Mc Dowell, J. Electron. Spectroscopy. 1 (1972/73).
[73.5] J.R. Masaguer; J. Sordo, An. Quim. 69 (12), 1263 (1973).
[74.1] Yu. A. Buslaev and E.G. Ilyin, J.Fluorine Chem.4, 271 (1974).
[74.2] René Good, Thèse de doctorat, Université Lausanne (1974).
[74.3] S. Brownstein, M.J. Farrall, Can. J. Chem. 52, 1958 (1974).
[74.4] E. Turin, Travail de diplôme, Université Lausanne (1974).
[74.5] R. Good et A.E. Merbach, Helv. 57, 1192 (1974).
[74.6] J.G. Riess, René C. Muller, M. Postel, Inorg. Chem. 13, 8, 1802 (1974).
[74.7] M. Valloton, A.E. Merbach, Helv, 57, 2345 (1974).
[74.8] J.M. Dumas et M. Gomel, Bull. Soc. Chim. Fra. 10, 1885 (1974).
[75.1] Bibliothèque des programmes ICMA, J. Wenger
[75.2] R. Good; A.E. Merbach, Inorg. Chem. 14, 1030 (1975).
[75.3] P. Meier, ICMA, Communication personnelle
[75.4] M. Valloton et A.E. Merbach, Helv. 58, 2272 (1975).
[75.5] F.E. Brinckman et R.B. Johannesen, R.F. Hammerschmidt et L.B. Handy, J. Fluorine Chem., 6, 427 (1975).
[76.1] Steve Ruzicka, Thèse de doctorat, EPF Lausanne (1976).

10 ANNEXE

10.1 Constantes de stabilité relatives des adduits

10.1.1 Constantes de stabilité relatives des adduits de $NbCl_5$.

Tableau 10-1 : $K_{(Me_2N)_2(MeO)PO,\ Cl(Me_2N)_2PO}$ pour $NbCl_5$ dans $CHCl_3$ à - 60 °C.
(Méthode indirecte, intégration sur $(Me_2N)_2(MeO)PO$).

$[Nb]_t$	$[(Me_2N)_2(MeO)PO]_t$	$[Cl(Me_2N)_2PO]_t$	$K_{a,b}$
0,03	0,035	0,035	4,5
0,03	0,060	0,035	4,0
0,03	0,040	0,040	4,9
		Moyenne	4,5 ± 0,6

Tableau 10-2 : $K_{(MeO)_3PO,\ (MeS)_3PO}$ pour $NbCl_5$ dans $CHCl_3$ à - 60 °C.

(méthode directe).

$[Nb]_t$	$[(MeO)_3PO]_t$	$[(MeS)_3PO]_t$	$K_{a,b}$
0,03	0,025	0,035	1,5
0,03	0,035	0,040	1,6
0,03	0,030	0,030	1,6
		Moyenne	1,6 ± 0,2

Tableau 10-3 : $K_{(Me_2N)_3PS,\ Me_3CCN}$ pour $NbCl_5$ dans $CHCl_3$ à - 60 °C.

(méthode directe).

$[Nb]_t$	$[(Me_2N)_3PS]_t$	$[Me_3CCN]_t$	$K_{a,b}$
0,05	0,06	0,12	2,5
0,05	0,08	0,05	2,2
		Moyenne	2,4 ± 0,4

Tableau 10-4 : $K_{(Me_2N)(MeO)_2PO,\ (MeO)_3PO}$ pour $NbCl_5$ dans $CHCl_3$ à - 60 °C.
(méthode directe).

$[Nb]_t$	$[(Me_2N)(MeO)_2PO]_t$	$[(MeO)_3PO]_t$	$K_{a,b}$
0,06	0,08	0,07	32
0,06	0,07	0,10	29
0,03	0,035	0,020	31
		Moyenne	31 ± 6

10.1.2 Constantes de stabilité relatives des adduits de $NbBr_5$.

Tableau 10-5 : $K_{Cl(MeO)_2PO,\ Cl_2(Me_2N)PO}$ pour $NbBr_5$ dans CH_2Cl_2 à - 60 °C.
(méthode directe).

$[Nb]_t$	$[Cl(MeO)_2PO]_t$	$[Cl_2(Me_2N)PO]_t$	$K_{a,b}$
0,030	0,040	0,050	10
0,030	0,040	0,080	10
0,030	0,050	0,080	7
		Moyenne	9 ± 2

Tableau 10-6 : $K_{Cl_2(Me_2N)PO,\ MeCN}$ pour $NbBr_5$ dans CH_2Cl_2 à - 60 °C.

(méthode directe).

$[Nb]_t$	$[Cl_2(Me_2N)PO]_t$	$[MeCN]_t$	$K_{a,b}$
0,05	0,07	0,11	5,3 ± 0,9

Tableau 10-7 : $K_{Cl_2(Me_2N)PO,\ Me_3CCN}$ pour $NbBr_5$ dans CH_2Cl_2 à - 60 °C.

(méthode directe).

$[Nb]_t$	$[Cl_2(Me_2N)PO]_t$	$[Me_3CCN]_t$	$K_{a,b}$
0,05	0,06	0,10	6,8 ± 1

Tableau 10-8 : $K_{Me_3CCN,\ Cl_2(MeO)PO}$ pour $NbBr_5$ dans CH_2Cl_2 à - 60 °C.

(méthode directe).

$[Nb]_t$	$[Me_3CCN]_t$	$[Cl_2(MeO)PO]_t$	$K_{a,b}$
0,03	0,035	0,075	5,5
0,03	0,060	0,060	4,7
0,03	0,035	0,035	5,8
		Moyenne	5,3 ± 0,6

Tableau 10-9 : $K_{ClCH_2CN,\ FCH_2CN}$ pour $NbBr_5$ dans $CHCl_3$ à - 60 °C.

(méthode directe).

$[Nb]_t$	$[ClCH_2CN]_t$	$[FCH_2CN]_t$	$K_{a,b}$
0,03	0,04	0,04	2,8
0,06	0,06	0,07	3,1
		Moyenne	3,0 ± 0,3

Tableau 10-10 : $K_{FCH_2CN,\ Cl_3PO}$ pour $NbBr_5$ dans $CHCl_3$ à - 60 °C.

(méthode : intégration sur FCH_2CN).

$[Nb]_t$	$[FCH_2CN]_t$	$[Cl_3PO]_t$	$K_{a,b}$
0,03	0,04	0,03	2,9
0,03	0,04	0,04	1,9
0,03	0,04	0,04	2,0
		Moyenne	2,5 ± 0,7

Tableau 10-11 : $K_{ClCH_2CN,\ Cl_3PO}$ pour $NbBr_5$ dans $CHCl_3$ à - 60 °C. (méthode : intégration sur $ClCH_2CN$).

$[Nb]_t$	$[ClCH_2CN]_t$	$[Cl_3PO]_t$	$K_{a,b}$
0,03	0,03	0,04	9,9
0,03	0,04	0,04	7,1
0,06	0,06	0,08	7,7
		Moyenne	8,2 ± 3

10.2 Lois cinétiques des réactions d'échange de ligands.

10.2.1 Loi cinétique de la réaction d'échange de $NbF_5 \cdot (MeO)_3PO$.

Tableau 10-12 : $1/\tau_C$ en s^{-1} pour $NbF_5 \cdot (MeO)_3PO$ en fonction de la concentration en $(MeO)_3PO$ libre dans CH_2Cl_2 à env. - 108 °C. Les temps de résidence sont calculés à l'aide du programme DNMR.

$[NbF_5 \cdot (MeO)_3PO] = 0,030 \pm 0,003$ *m*.

$W_C^o = W_L^o = 0,20 \pm 0,1$ Hz. $\Delta\nu = 13,85 \pm 0,20$ Hz.

$[(MeO)_3PO]_L$	$1/\tau_C$
0,030 ± 0,003	8 ± 1
0,060 ± 0,004	14 ± 1,4
0,090 ± 0,005	18 ± 1,8
0,12 ± 0,01	24 ± 2

10.2.2 Lois cinétiques des réactions d'échange des adduits de TaF

Tableau : 10-13 : $1/\tau$ en s^{-1} pour $TaF_5 \cdot (Me_2N)(MeO)_2PO$ en fonction de la concentration en ligand libre, dans CH_2Cl_2 à - 71,5 ± 1 °C. Les temps de résidence sont calculés à l'aide du programme DNMR.

$[TaF_5 \cdot (Me_2N)(MeO)_2PO] = 0,030 \pm 0,003$ *m*.

$W_C^o = W_L^o = 0,1$ Hz. $\Delta\nu^o (MeO)_2(\underline{Me}_2N)PO = 7,1 \pm 0,2$ Hz.

$[(Me_2N)(MeO)_2PO]_L$	$1/\tau_C$
0,018 ± 0,002	7 ± 2
0,032 ± 0,003	10 ± 1
0,085 ± 0,009	30 ± 3
0,106 ± 0,01	38 ± 4

Tableau 10-14 : $1/\tau$ en s^{-1} pour $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$ en fonction de la concentration en $(MeO)_3PO$ libre, dans CH_2Cl_2 à env. - 110 °C.

Echange lent. $[TaF_5 \cdot (MeO)_3PO] = 0,030 \pm 0,005$ *m*.

$W_C^o = 0,20 \pm 0,1$ Hz. $W_L^o = 0,2 \pm 0,1$ Hz.

$[(MeO)_3PO]_L$	$1/\tau_C$	$1/\tau_L \cdot \frac{[(MeO)_3PO]_L}{[(MeO)_3PO]_C}$
0,015 ± 0,02	3,5 ± 0,6	5,6 ± 0,6
0,030 ± 0,03	8,2 ± 1,5	9,9 ± 0,6
0,060 ± 0,04	18 ± 2 a)	16 ± 1
0,090 ± 0,06	—	27 ± 2

a) calculé par DNMR

10.2.3 Lois cinétiques des réactions d'échange des adduits de $NbCl_5$.

Tableau 10-15 : $1/\tau$ en s^{-1} pour $NbCl_5 \cdot (MeO)_3PO$ en fonction de la concentration en $(MeO)_3PO$ libre, dans 1,1,2,2-tétrachloroéthane à + 112 ± 1 °C.

Echange lent. $[NbCl_5 \cdot (MeO)_3PO] = 0,10 \pm 0,01$ *m*.

$W_C^o = 0,07 \pm 0,02$ Hz. $W_L^o = 0,20 \pm 0,1$ Hz.

$[(MeO)_3PO]_L$	$1/\tau_C$	$1/\tau_C \cdot \frac{[(MeO)_3PO]_L}{[(MeO)_3PO]_C}$
0,050 ± 0,002	10,8 ± 1	10,7 ± 1,7
0,10 ± 0,01	11,4 ± 0,7	10,0 ± 0,8
0,20 ± 0,01	13 ± 3	12,4 ± 2
0,40 ± 0,01	-	11,8 ± 2

Tableau 10-16 : $1/\tau$ en s^{-1} pour $NbCl_5 \cdot Cl(MeO)_2PO$ en fonction de la concentration en $Cl(MeO)_2PO$ libre, dans $CHCl_3$ à + 39 + 1 °C.

Echange lent. $[NbCl_5 \cdot Cl(MeO)_2PO] = 0,10 \pm 0,01$ *m*.

$W_L^o = W_C^o = 0,12 \pm 0,03$ Hz.

$[Cl(MeO)_2PO]_L$ ± 0,02	$1/\tau_C$ ± 0,5	$1/\tau_L \cdot \frac{[Cl(MeO)_2PO]_L}{[Cl(MeO)_2PO]_C}$ ± 0,8
0,048	7,9	7,3
0,11	7,8	9,2
0,13	7,4	7,4
0,21	6,5	6,4
0,43	7,5	6,1

Tableau 10-17 : $1/\tau$ en s^{-1} pour $NbCl_5 \cdot Cl_2(MeO)PO$ en fonction de la concentration en $Cl_2(MeO)PO$ libre, dans $CHCl_3$ à -10 ± 1 °C.

Echange lent. $[NbCl_5 \cdot Cl_2(MeO)PO] = 0,10 \pm 0,01$ *m*.

$W_C^o = 0,08 \pm 0,02$ Hz. $W_L^o = 0,10 \pm 0,02$ Hz.

$[Cl_2(MeO)PO]_L$ ± 0,01	$1/\tau_C$ ± 0,4	$1/\tau_L \cdot \frac{[Cl_2(MeO)PO]_L}{[Cl_2(MeO)PO]_C}$ ± 0,8
0,045	8,0	—
0,11	8,2	7,7
0,24	7,0	8,5
0,33	7,2	8,5

Tableau 10-18 : $1/\tau$ en s^{-1} pour $NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PS$ en fonction de la concentration en $(Me_2N)_3PS$ libre, dans CH_2Cl_2 à 12,5 ± 1 °C.

Echange lent. $[NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PS] = 0,050 \pm 0,005$ *m*.

$W_C^o = 0,45 \pm 0,10$ Hz. $W_L^o = 0,15 \pm 0,05$ Hz.

$[(Me_2N)_3PS]_L$ ± 0,01	$1/\tau_C$ ± 0,4	$1/\tau_L \cdot \frac{[(Me_2N)_3PS]_L}{[(Me_2N)_3PS]_C}$ ± 0,8
0,030	5,6	—
0,11	5,6	5,8
0,17	6,1	5,8
0,27	5,5	5,0
0,39	—	5,3

10.3 Energies d'activation des réactions d'échange de ligands.

10.3.1 Energies d'activation des réactions d'échange des adduits de NbF_5.

Tableau 10-19 : Constantes de vitesse ($m^{-1}s^{-1}$) pour $NbF_5 \cdot (Me_2N)_3PO$, dans CH_2Cl_2 en fonction de la température.

$[NbF_5 \cdot (Me_2N)_3PO] = 0,022 \pm 0,003$ *m*.

$W_C^o = 0,4 \pm 0,1$ Hz. $W_L^o = 0,3 \pm 0,1$ Hz.

$\Delta\nu^o = 8,3 \pm 0,2$ Hz.

T(K)	k_2	$[(Me_2N)_3PO]_L$	Formule utilisée
213,2	15	0,033	
225,2	39	0,033	(3-9)
235,2	100	0,033	
245,7	364	0,033	
256,2	606	0,033	DNMR
269,7	909	0,033	
305,2	3030	0,033	(3-12)

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 8 \pm 1$ kcal/mole

Entropie d'activation : $\Delta S^* = -15 \pm 5$ cal/K mole

Coefficient d'alignement : bb' = 0,983

Tableau 10-20 : Constantes de vitesse ($m^{-1}s^{-1}$) pour $NbF_5 \cdot (MeO)_3PO$, dans CH_2Cl_2 en fonction de la température.

$[NbF_5 \cdot (MeO)_3PO] = 0,030 \pm 0,002$ *m*.

$W_C^o = 0,2 \pm 0,1$ Hz. $W_L^o = 0,2 \pm 0,1$ Hz.

$\Delta\nu^o = 13,85 \pm 0,15$ Hz.

T(K)	k_2	$[(MeO)_3PO]_L$	Formule utilisée
164,2	400	0,03	
170,2	830	0,03	DNMR
183,2	1570	0,03	
194,2	3600	0,03	
207,2	5570	0,03	
213,2	10200	0,03	(3-12)
225,2	14300	0,03	
235,2	35900	0,03	

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 4,1 \pm 0,6$ kcal/mole

Entropie d'activation : $\Delta S^* = -20 \pm 3$ cal/K mole

Coefficient d'alignement : bb' = 0,982

10.3.2 Energies d'activation des réactions d'échange des adduits de TaF_5.

Tableau 10-21 : Constantes de vitesse ($m^{-1}s^{-1}$) pour $TaF_5 \cdot (Me_2N)_2(MeO)PO$ dans CH_2Cl_2, en fonction de la température.

$[TaF_5 \cdot (Me_2N)_2(MeO)PO] = 0,020 \pm 0,005$ *m*.

$[(Me_2N)_2(MeO)PO]_L = 0,40 \pm 0,005$ *m*.

$W_C^o = W_L^o = 0,1$ Hz.

$\Delta\nu^o(\underline{Me}_2N)_2(MeO)PO = 8,8 \pm 0,2$ Hz.

T(K)	k_2	Formule utilisée
228	225	
238,7	325	EXCHNG
254,7	880	
262,8	1500	
270,7	1630	
276	2500	(3-12)
276,7	2500	
303,2	6000	

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 5,7 \pm 0,6$ kcal/mole

Entropie d'activation : $\Delta S^* = -22 \pm 2$ cal/K mole

Coefficient d'alignement : bb' = 0,988

Tableau 10-22 : Constantes de vitesse ($m^{-1}s^{-1}$) pour $TaF_5 \cdot (Me_2N)(MeO)_2PO$ dans CH_2Cl_2, en fonction de la température.

$[TaF_5 \cdot (Me_2N)(MeO)_2PO] = 0,028 \pm 0,003$

$W_C^o = W_L^o = 0,1$ Hz.

$\Delta\nu^o(Me_2N)(\underline{Me}O)_2PO = 16,2 \pm 0,1$ Hz.

$\Delta\nu^o(\underline{Me}_2N)(MeO)_2PO = 7,1 \pm 0,1$ Hz.

T(K)	k_2	$[(Me_2N)(MeO)_2PO]_L$	Formule utilisée
177,2	89	0,032	
177,2	72	0,032	
182,8	168	0,032	(3-9)
182,8	136	0,032	
196,2	325	0,032	
196,2	300	0,032	
201,7	357	0,018 - 0,106	
210,2	500	0,032	
219,4	1000	0,032	DNMR
227,4	1600	0,032	
238,7	2700	0,032	
270,7	10200	0,032	

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 4,3 \pm 0,4$ kcal/mole

Entropie d'activation : $\Delta S^* = -24 \pm 2$ cal/K mole

Coefficient d'alignement : bb' = 0,986

Tableau 10-23 : Constantes de vitesse ($m^{-1}s^{-1}$) pour $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$ dans CH_2Cl_2 en fonction de la température.

$[TaF_5 \cdot (MeO)_3PO] = 0,030 \pm 0,002$ *m*.

$W_C^o = 0,23 \pm 0,05$ Hz. $W_L^o = 0,2 \pm 0,1$ Hz.

$\Delta\nu^o = 17,8 \pm 0,2$ Hz.

T(K)	k_2	$[(MeO)_3PO]_L$	Formule utilisée
163,2	288	0,03 - 0,09	(3-9)
167,2	360	0,03	
176,2	633	0,03	
187,2	1330	0,03	DNMR
197,2	3000	0,03	
207,2	5120	0,03	
217,2	9700	0,03	
226,2	16400	0,03	(3-12)
235,2	21900	0,03	
244,7	30700	0,03	

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 4,3 \pm 0,2$ kcal/mole

Entropie d'activation : $\Delta S^* = -20 \pm 1$ cal/K mole

Coefficient d'alignement : bb' = 0,996

10.3.3 Energies d'activation des réactions d'échange des adduits de $NbCl_5$.

Tableau 10-24 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot Cl(MeO)_2PO$ dans $CHCl_3$, en fonction de la température.

$[NbCl_5 \cdot Cl(MeO)_2PO] = 0,10 \pm 0,01$ *m*.

$W_C^o = W_L^o = 0,12 \pm 0,05$ Hz. $\Delta\nu^o = 17,40 \pm 0,2$ Hz.

T(K)	k_1	$[Cl(MeO)_2PO]_L$	Formule utilisée
301,2	2,22	2,52	
301,2	2,90	0,048	
303,2	2,70	0,11	
305,2	3,67	0,21	
305,2	2,98	0,21	
308,2	2,80	0,097	
308,2	4,47	0,21	(3-9)
308,2	4,12	0,21	
309,7	6,22	0,11	
309,7	7,16	0,11	
312,2	7,39	0,048 - 0,21	
314,2	9,64	0,11	
316,2	9,85	0,10	
320,2	14,3	0,21	DNMR
321,2	15,6	0,10	(3-10)
326,2	25	0,10	
331,2	38	0,10	DNMR
334,3	58	0,097	
340,9	161	0,097	
346,5	255	0,097	(3-12)
350	319	0,097	
358,5	534	0,097	

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 20 \pm 1$ kcal/mole

Entropie d'activation : $\Delta S^* = 11 \pm 4$ cal/K mole

Coefficient d'alignement : bb' = 0,985

Tableau 10-25 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot Cl_2(MeO)PO$ dans $CHCl_3$ en fonction de la température.

$[NbCl_5 \cdot Cl_2(MeO)PO] = 0,10 \pm 0,01$ *m*.

$W_C^o = 0,08 \pm 0,02$ Hz. $W_L^o = 0,10 \pm 0,02$ Hz.

$\Delta\nu^o = 17,4 \pm 0,2$ Hz.

T(K)	k_1	$[Cl_2(MeO)PO]_L$	Formule utilisée
254,2	2,33	0,099	
254,8	3,24	0,117	
258,2	3,97	0,106	
258,2	4,65	0,106	(3-9)
263,2	7,9	0,05 - 0,33	
264,2	6,9	0,106	
264,2	8,2	0,106	
266,9	12	0,117	
269,2	16	0,106	
271,2	24	0,099	
273,2	25	0,106	
276,2	40	0,106	
280,4	45	0,106	DNMR
283,2	70	0,106	
285,7	77	0,099	
288,2	100	0,106	
289,2	105	0,099	
295,6	200	0,106	
300,8	340	0,117	
308,2	680	0,117	(3-12)
316,2	1400	0,117	

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 15,3 \pm 0,1$ kcal/mole

Entropie d'activation : $\Delta S^* = 4 \pm 2$ cal/K mole

Coefficient d'alignement : bb' = 0,995

Tableau 10-26 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot Cl_3PO$ dans $CDCl_3$ en fonction de la température.

$[NbCl_5 \cdot Cl_3PO] = 0,10 \pm 0,01$ *m*.

$[Cl_3PO]_L = 0,095 \pm 0,02$ *m*.

W_C^o et W_L^o varient avec la température; ils sont mesurés sur des spectres du complexe seul et du ligand seul en solution.

T(K)	k_1	W_C^o (Hz) ± 0,5	W_L^o (Hz) ± 1	Formule utilisée	$\Delta\nu$ (Hz) ± 5
243,2	52 ± 5	6	10		855
243,2	57 ± 7	6	10		855
255,2	290 ± 30	7	13	(3-9)	860
258,2	264 ± 30	7	14		867
258,2	256 ± 30	7	14		867
264,7	600 ± 20	8	16	DNMR	870
288	10600 ± 800	11	25	(3-12)	873
296,2	19800 ± 400	14	30		875

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 16 \pm 1,5$ kcal/mole

Entropie d'activation : $\Delta S^* = 14 \pm 6$ cal/K mole

Coefficient d'alignement : bb' = 0,991

Tableau 10-27 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PS$ dans CH_2Cl_2 en fonction de la température.

$[NbCl_5 \cdot (Me_2N)_3PS] = 0,05$ *m*.

$W_C^o = 0,45 \pm 0,2$ Hz. $W_L^o = 0,15 \pm 0,05$ Hz.

$\Delta\nu^o = 11,4 \pm 0,3$ Hz.

T(K)	k_1	$[(Me_2N)_3PS]_L$	Formule utilisée
276,2	4,12	0,05	
280,7	3,05	0,05	
280,7	3,86	0,05	
281,7	3,31	0,03 à 0,27	(3-9)
281,7	4,26	0,03 à 0,27	
283,2	3,77	0,06	
285,7	5,73	0,03 à 0,39	
285,7	5,87	0,03 à 0,39	
291,2	9	0,063	
295,2	14	0,05	
296,2	14,5	0,063	
302,7	25	0,063	DNMR
303,7	30	0,05	
309,8	46	0,05	
311,2	48	0,068	

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 14 \pm 2$ kcal/mole

Entropie d'activation : $\Delta S^* = -6 \pm 5$ cal/K mole

Coefficient d'alignement : bb' = 0,965

10.4 Lois cinétiques et réactions d'échange de fluors.

10.4.1 Loi cinétique de la réaction d'échange de fluors dans $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$.

Tableau 10-28 : $1/\tau_F 1$ en s^{-1} pour $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$ en fonction de la concentration en $(MeO)_3PO$ libre, dans CH_2Cl_2 à - 65 ± 1 °C. ($1/\tau_F 1$ calculé par le programme EXCHNG).

$[TaF_5 \cdot (MeO)_3PO] = 0,030 \pm 0,005$ *m*.

$[(MeO)_3PO]_L$	$1/\tau_F 1$
0	0
0,03	360
0,37	4600

$1/\tau_F 1$ = temps de résidence d'un fluor dans le site F^1

10.4.2 Energies d'activation des réactions d'échange de fluors.

Tableau 10-29 : Constantes de vitesse ($m^{-1}s^{-1}$) pour $TaF_5 \cdot (Me_2N)(MeO)_2PO$ dans CH_2Cl_2, en fonction de la température.

$[TaF_5 \cdot (Me_2N)(MeO)_2PO]$ = 0,028 ± 0,003 *m*.

$[(Me_2N)(MeO)_2PO]$ = 0,032 ± 0,003 *m*.

Les temps de résidence sont calculés par le programme EXCHNG.

T(K)	k_F
233,2	6300
243,2	12000
260,7	16000
271,7	26300
283,7	40000
296,4	70000

Enthalpie d'activation : ΔH^* = 4,4 ± 1 kcal/mole

Entropie d'activation : ΔS^* = -22 ± 4 cal/K mole

Coefficient d'alignement : bb' = 0,966

Tableau 10-30 : Constantesde vitesse ($m^{-1}s^{-1}$) pour $TaF_5 \cdot (MeO)_3PO$ dans CH_2Cl_2 en fonction de la température.

$[TaF_5 \cdot (MeO)_3PO] = 0,030 \pm 0,002$ *m*.

Les temps de résidence sont calculés par le programme EXCHNG.

T(K)	k_F	$[(MeO)_3PO]_L$
171,2	800	0,37
178,2	1400	0,37
189,7	3200	0,37
200,7	7030	0,37
200,7	8700	0,03
208,2	12400	0,37
208,2	12000	0,03
223,2	21700	0,03
234,2	36000	0,03
238,2	60000	0,03
258,2	100000	0,03
305,2	433000	0,03

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 4,4 \pm 0,3$ kcal/mole

Entropie d'activation : $\Delta S^* = -18 \pm 1$ cal/K mole

Coefficient d'alignement : bb' = 0,994

10.5 Lois cinétiques et réactions d'échange de ligand des adduits de $SnCl_4$.

Notation : L = ligand libre
Ccis = ligand complexé sur l'isomère cis
Ctrans = ligand complexé sur l'isomère trans

10.5.1 Lois cinétiques.

Tableau 10-31 : $1/\tau$ en s^{-1} pour $SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$ en fonction de la concentration en $(MeO)_3PO$ libre, dans $CHCl_3$, à - 36 ± 1 °C. (échange isomère cis-libre)

$1/\tau_C$ calculé par DNMR

$1/\tau_L$ obtenu par la formule de l'échange lent

$[SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO] = 0,050$ *m*.

$W^o_{Ccis} = 0,20 \pm 0,05$ Hz. $W^o_{Ctrans} = 0,15 \pm 0,05$ Hz.

$W^o_L = 0,10 \pm 0,05$ Hz.

$[(MeO)_3PO]_L$	$1/\tau_{Ccis}$	$1/\tau_L \cdot L/C$ cis
0,042 ± 0,006	6,0 ± 0,6	7,2 ± 1,3
0,074 ± 0,01	6,0 ± 0,6	6,3 ± 0,6
0,14 ± 0,02	5,5 ± 0,6	5,5 ± 0,6
0,23 ± 0,03	5,0 ± 1	5 ± 1

Tableau 10-32 : $1/\tau$ en s^{-1} pour $SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$ en fonction de la concentration en $(MeO)_3PO$ libre, dans $CHCl_3$, à + 34 ± 1 °C. (échange isomère trans-libre)

$1/\tau_C$ calculé par le programme EXCHNG.

$1/\tau_L$ obtenu par la formule de l'échange lent

$[SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO]_{tot}$ = 0,050 *m*.

W^o_{Ctrans} = 0,15 ± 0,05 Hz. W^o_{L+Ccis} = 0,10 ± 0,05 Hz.

$[(MeO)_3PO]_L$	$1/\tau_{Ctrans}$	$1/\tau_{(L+C)} \cdot \frac{L + Ccis}{Ctrans}$
0,05	9,5 ± 1	10,0 ± 1
0,10	8,5 ± 1	11,2 ± 1
0,20	9,0 ± 1	9,0 ± 1
0,35	10,5 ± 1	-

10.5.2 Energies d'activation des réactions d'échange de ligand des adduits de $SnCl_4$.

Tableau 10-33 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$ dans $CHCl_3$, en fonction de la température. (échange isomère cis-ligand libre, isomère trans bloqué)

$[SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO]_{tot}$ = 0,050 *m*.

W^o_{Ccis} = 0,20 ± 0,05 Hz. W^o_{Ctrans} = 0,15 ± 0,05 Hz.

W^o_L = 0,10 ± 0,05 Hz.

T(K)	k_1	$[(MeO)_3PO]_L$	Formule utilisée
221,2	0,6	0,10	
226,7	0,9	0,10	
226,7	1,0	0,10	(3-9)
228,7	3,0	0,10	
236,2	9,4	0,10	
236,2	10,9	0,10	
239,7	19	0,10	
251,7	88	0,10	EXCHNG
263,2	120	0,10	

Enthalpie d'activation : ΔH^* = 17 ± 3 kcal/mole

Entropie d'activation : ΔS^* = 18 ± 12 cal/K mole

Coefficient d'alignement : bb' = 0,968

Tableau 10-34 : Constante de vitesse (s^{-1}) pour $SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO$ dans $CHCl_3$, en fonction de la température. (échange isomère trans-(ligand libre coalescé avec isomère cis)).

$[SnCl_4 \cdot 2(MeO)_3PO]_{tot}$ = 0,050 *m*.

W^o_{Ccis} = 0,20 ± 0,05 Hz. W^o_{Ctrans} = 0,15 ± 0,05 Hz.

W^o_L = 0,10 ± 0,05 Hz.

T(K)	k_1	$[(MeO)_3PO]_L$	Formule utilisée
286,2	1,1	0,10	
296,7	4,2	0,10	
296,7	5,0	0,10	(3-9)
298,2	7,4	0,10	
298,2	7,4	0,10	
305,2	10,1	0,10	
305,2	10,7	0,10	
311,7	24	0,10	EXCHNG
323,2	88	0,10	

Enthalpie d'activation : ΔH^* = 20 ± 3 kcal/mole

Entropie d'activation : ΔS^* = 12 ± 9 cal/K mole

Coefficient d'alignement : bb' = 0,976